

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

**ХІМІЧНЕ ПЕРЕРОБЛЕННЯ НЕДЕРЕВНОЇ СИРОВИНИ.
ВИБРАНІ РОЗДІЛИ
ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ. Ч.1**

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавра за освітньою
програмою «Хімічні технології переробки деревини та рослинної сировини»
спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2020

Хімічне перероблення недеревної сировини. Вибрані розділи. Лабораторний практикум. Ч.1 [Текст]: навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»/КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: Р.І. Черьопкіна, І.В. Трембус, В.А. Барбаш.– **Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020.** – 61 с.

Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол №6 від 31.01.2020 р..) за поданням Вченої ради інженерно-хімічного факультету (протокол №10 від 28.10. 2019 р.)

Навчальне видання

**ХІМІЧНЕ ПЕРЕРОБЛЕННЯ НЕДЕРЕВНОЇ СИРОВИНИ.
ВИБРАНІ РОЗДІЛИ
ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ. Ч.1**

Укладачі: *Черьопкіна Романія Іванівна, канд. техн. наук, доц.
Трембус Ірина Віталіївна, канд. техн. наук, доц.
Барбаш Валерій Анатолійович, канд. хім. наук, проф.*

Відповідальний редактор *Бутченко Л.І., канд. техн. наук, доц.*

Рецензент:	<i>Шилович Т.Б., канд. техн. наук, доц. ІХФ, каф. ХПСМ, КПІ ім. Ігоря Сікорського</i>
------------	---

Навчальний посібник призначений для студентів денної та заочної форми навчання, які вивчають дисципліну **«Хімічне перероблення недеревної сировини»** та вміщує відомості про класифікацію недеревної сировини, її хімічний склад та морфологічну будову; сульфідні і лужні способи отримання волокнистих напівфабрикатів та методики проведення лабораторних робіт. Лабораторний практикум призначений для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», освітньо-професійної програми «Хімічні технології переробки деревини та рослинної сировини».

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020

ВСТУП

Сучасна целюлозно-паперова промисловість є важливою галуззю світового господарства та характеризується високими темпами розвитку. Однак, темпи росту продукції ЦПВ значною мірою визначаються економікою сировинної бази. Основною сировиною для отримання волокнистих напівфабрикатів є хвойна деревина, дещо менше використовують листяні породи та досить в не значній кількості використовують недеревні види сировини.

Систематичний ріст виробництва та споживання целюлозно-паперової продукції ставить перед галуззю серйозні задачі з вирішення проблеми сировинної бази. Дефіцит хвойних і листяних порід деревини для отримання волокнистих напівфабрикатів у всьому світі в багатоплановому характері вирішення проблеми сировинної бази може бути **вирішено** за рахунок використання недеревної рослинної сировини та відходів сільського господарства. З метою ефективної промислової переробки місцевих видів недеревної сировини необхідно вирішити комплекс основних робіт, які заключаються у визначенні вільних перспективних видів недеревної сировини, дослідження особливостей морфологічної будови та хімічного складу сировини, вивчення та розробки ефективних методів механізованої заготівлі, транспортування і збереження сировини, розробка оптимальних технологічних режимів переробки такої сировини.

Для виробництва волокнистих напівфабрикатів у всьому світі використовують різні види недеревної рослинної сировини, які є важливим та реальним джерелом розширення сировинної бази целюлозно-паперової галузі.

РОЗДІЛ 1

НЕДЕРЕВНА РОСЛИННА СИРОВИНА ЯК АЛЬТЕРНАВНЕ ДЖЕРЕЛО ВОЛОКНИСТИХ НАПІВФАБРИКАТІВ

1.1 Класифікація недеревної рослинної сировини

Всі види недеревної рослинної сировини (НДРС) за анатомо-морфологічною будовою та за хімічним складом можна умовно розділити на дві групи.

1. Перша група. Види сировини з високим вмістом целюлози до 75 – 85% та низьким вмістом лігніну до 1 – 2%, які мають міцні та довгі волокна розміром більше 10 мм. До цієї групи відносять волокна бавовнику, бавовняний лінт, луб'яні волокна льону та конопель. З цієї найбільш цінної сировини отримують волокнисті напівфабрикати (ВНФ) для хімічного перероблення та високоякісного паперу, спеціальних коштовних видів паперу.

2. Друга група. До неї відносять переважаючу за абсолютними запасами частину НДРС із вмістом целюлози 31 – 59%, лігніну 10 – 25%, пентозанів 18 – 27%. Волокна цих видів рослинної сировини коротші, ніж волокна сировини першої групи та досягають довжини 0,3 – 2,0 мм. До цієї групи відносять волокна соломи зернових та технічних культур, стебла олійних культур, багасу цукрової тростини, тростину звичайну та суходільну, бамбук, кенаф та інші, отримання ВНФ з якої потребують більш складнішого хімічного перероблення. Волокнисті напівфабрикати, отримані з такої сировини, можна використовувати для виробництва масових видів паперу та картону.

В залежності від джерела отримання недеревну рослинну сировину поділяють на три умовні категорії:

- 1) відходи сільського господарства – солома злакових рослин (пшениці, жита, рису і ін.), стебла олійних культур (ріпаку, сої, соняшнику), багаса;
- 2) промислова сировина з плантацій – кенаф, коноплі, льон, джут, бавовник;
- 3) природна недеревна сировина – тростина, рогіз, очерет, бамбук, канарник очеретяний та інше.

Для сировини з відходів сільського господарства характерні низька вартість та середня якість волокнистого напівфабрикату.

З плантаційної недеревної сировини можна отримувати целюлозу високої якості, але більшими економічними затратами на сировину в порівнянні із відходами сільського господарства.

Вартість витрат на природну недеревну сировину рівнозначна з витратами на деревину за високої якості целюлози.

1.2 Основні представники недеревної рослинної сировини

Систематичне зростання виробництва та споживання целюлозно-паперової продукції у світі ставить перед галуззю питання вирішення проблем сировинної бази, оскільки запаси і приріст хвойної деревини не можуть забезпечити потреби виробництва волокнистих напівфабрикатів, паперу і картону. У багатоплановому характері вирішення цього питання важливе місце займає використання недеревної сировини і відходів сільського господарства.

З метою кваліфікованого вирішення питання доречності та ефективності промислового перероблення місцевих видів недеревної сировини важливо вирішити комплекс основних робіт:

- -визначення вільних ресурсів перспективних видів недеревної рослинної сировини;
- -дослідження специфічних особливостей морфологічної будови та хімічного складу НДРС;
- -вивчення та розробка ефективних методів механізованої заготівлі, транспортування і зберігання сировини;
- -розробка оптимальних способів і технологічних режимів перероблення цієї сировини.

Нині у світовій целюлозно-паперовій промисловості використовується лише 1,5 – 3,0% загальних запасів недеревної сировини, з яких отримують приблизно **8 – 15%** волокнистих напівфабрикатів від загальної їх кількості.

Технічні способи та технологічні режими промислового перероблення недеревної сировини повинні найбільш повно відповідати специфічним особливостям сировини та забезпечувати високі техніко-економічні показники виробництва.

Із рослинних відходів сільського господарства та недеревних рослин найбільш повно відповідають цим вимогам та мають практичну значимість наступні види альтернативної сировини.

1. Стебла однорічних та багаторічних рослин – солома злаків (пшенична, житня, вівсяна, рисова), стебла сої, ріпаку, кукурудзи, соняшнику, сорго, багаса цукрової тростини, костриця льону і конопель, тростина звичайна, суходільна, трава альфа і еспарто, бамбук та інші.
2. Луб'яні волокна рослин – луб'яні волокна льону і конопель, джут, кенаф, міскантус, кудзу, рамі, кропива, окра, ротанг.
3. Волокна насіння бавовнику та відходів бавовняного виробництва – лінтер, делінт, бавовняний пух.
4. Листя деяких рослин – манільської пеньки, сизалю, новозеландського льону.

1.3 Основні анатомічні ознаки волокнистих напівфабрикатів із НДРС

Волокнисті напівфабрикати, отримані із НДРС, відрізняються від деревних напівфабрикатів більшим різноманіттям анатомічних елементів. **Це волокна, судини, паренхимні та епітеліальні клітини.** Ці анатомічні елементи в свою чергу характеризуються різними формами, розміром, структурними особливостями. До основних ознак відносять:

- ✓ форму і розмір волокон;
- ✓ наявність, розмір і форма каналу;
- ✓ різного роду пояски та шорсткості, які видно під мікроскопом;
- ✓ характер кінців волокон у природньому вигляді та після розмелювання;
- ✓ наявність, розмір і форма судин, паренхимних і епітеліальних клітин;
- ✓ характер поверхні, форма і розміри та розташування пор у судинах та паренхимних клітинах.

Целюлоза, отримана із льняного і конопляного волокна суттєво відрізняється від бавовняного за будовою волокон, хімічним складом та властивостями целюлози.

Льняне і конопляне волокно в розрізі має круглу форму, стінки його товсті, а канал вузький. Фібрили у вторинній клітинній оболонці розташовані паралельно до осі волокна. За хімічним складом ці волокна містять до 80 – 90% α -целюлози, а також значну кількість геміцелюлоз. За рахунок цього волокна легко фібрилюються в ході розмелювання, утворюючи жирну масу, яку використовують для виробництва тонких видів паперу, таких як сигаретний, копіювальний, конденсаторний. Папір, отриманий з таких напівфабрикатів характеризується високою механічною міцністю та еластичністю.

Волокна лінтерної і бавовняної целюлози за хімічним складом в основному містять майже чисту α -целюлозу до 80 – 90%, до 1% геміцелюлоз, до 0,3% мінеральних речовини та відрізняються високим ступенем білості до 90 – 95% білого.

Волокна бавовника довгі, клітини стрічкоподібної форми, широкий канал і тонкі стінки. Фібрили у вторинній стінці розташовані під кутом 45^0 до осі волокна та напрямок фібрил у сусідніх шарах клітинної стінки протилежний. За рахунок таких структурних особливостей, хімічного складу та високого ступеня полімеризації целюлози волокна бавовника важко піддаються фібрилюванню, погано розщеплюються на повздовжні волоконця та важко гідратуються.

Бавовняну та лінтерну масу використовують для виробництва пухких, фільтрувальних і всмоктувальних видів паперу, пергаменту, фібри, для документів, для друку, картографічного і інших.

Целюлоза із чистої бавовни використовується для виробництва міцного і довговічного паперу для документів, які повинні мати високу хімічну чистоту: зокрема для хроматографії, електрохімічний папір, тощо.

Целюлозу із соломи і тростини отримують різними способами. Вона відрізняється меншим вмістом α -целюлози до 75 – 80%, високим вмістом пентозанів до 18 – 24% та високою зольністю до 1,5 – 3,%. Волокна солом'яної і тростинної целюлози дрібні, мало еластичні, швидко гідратуються в процесі розмелювання, але важко піддаються фібрилюванню і повздовжньому розщепленню, особливо, якщо целюлоза недостатньо проварена.

Технічна целюлоза із соломи і тростини досить неоднорідна за морфологічним складом. У своєму складі вона одночасно містить довгі луб'яні волокна та велику кількість дрібних паренхимних волокон, обривки судин, луску епідермісу, склеренхимні клітини вузлів стебла. Велика кількість дрібних волокон у масі підвищує її жирність, тобто обумовлює погану водовіддачу маси. Оскільки опір водовіддачі солом'яної і тростинної целюлози досить високий, тому їх не використовують для виробництва паперу на швидкохідних машинах. Високий ступінь утримання води волокнами пояснюється їх добрим набуханням у воді за рахунок вмісту великої кількості геміцелюлоз (особливо пентозанів), а також утворенням у процесі зневоднення щільного шару на сітці. Папір, виготовлений із такої целюлози відрізняється підвищеною жорсткістю, дзвінкістю, він добре проклеюється, з меншими показниками міцності. Зазвичай, таку целюлозу використовують у композиції з деревною целюлозою для виробництва паперу для друку, офсетного, писального, креслярського, а також високосортних видів картону. Особливо солом'яна і тростинна целюлоза придатна для виробництва жиронепроникних видів паперу.

Із-за особливостей своєї морфологічної будови, наявності різних коротких волокон, використання солом'яної і тростинної целюлози в композиції паперу дозволяє забезпечити однорідну структуру і рівномірний просвіт полотна, підвищує зімкнутість і гладкість поверхні, знижує повітропроникність та жиропроникність.

1.4 Морфологічна будова рослинних клітин

За своєю якісною характеристикою солома зернових культур та тростина, як волокниста сировина для целюлозно-паперової промисловості, поступають деревині.

Стебло соломи хлібних злаків являє собою тонкостінну полу трубку діаметром 3 – 4мм в основі та довжиною від 0,6 – 1,1 м (у вівса, ячменю) до 0,4 – 1,2 (у жита і пшениці), що закінчується колоском. Механічну міцність стебла надають потовщення або вузли, всередині

яких є поперечні перегородки, що розділяють стебло на міжвузля. Вузли служать основою для вузького листа, яке обкручує трубку стебла ззовні.

Наземна частина злакових культур та інших однорічних рослин складається із стебла, листа і колосу. Відносний вміст морфологічних частин рослин може коливатися в залежності від виду рослин, умов вирощування, ґрунту, кліматичних умов, вегетативного періоду та способу збору. На структуру соломи ці фактори мають більший вплив, ніж на структуру деревини, оскільки структура соломи повністю формується впродовж 1 року.

Мікроскопічна будова недеревної сировини

Мікроструктуру рослинної сировини досліджують за допомогою оптичних мікроскопів на тонких зрізах деревини або НДРС (поперечному, тангенціальному та радіальному) і на елементах мацерованої сировини.

Мацерація – це поділ рослинної сировини на окремі клітинні елементи за рахунок видалення міжклітинної речовини в ході обробки їх окиснювачами.

Мікроскопічні дослідження показують, що деревина або НДРС складаються з великої кількості щільно з'єднаних між собою клітин, різних за формою та розмірами. Більша частина клітин є мертвими клітинами. Мертві клітини відрізняються від живих насамперед тим, що вони не містять живої протоплазми. Порожнини мертвих клітин заповнені повітрям або водою. Оскільки деревина або стебла НДРС в основному складаються з мертвих клітин, тому основна маса речовини рослинної сировини знаходиться в клітинних оболонках. У зв'язку з цим, хімічний склад і будова рослинних клітинних стінок являє собою особливий інтерес для їх хімічного перероблення деревини або соломи.

Для технології паперового виробництва велике значення має також довжина волокна, оскільки від неї залежить міцність паперу та картону.

Тканини. Тканиною називається група клітин однакової будови, які виконують будь-яку фізіологічну функцію. За виконанням фізіологічної ролі розрізняють наступні основні тканини:

1. Провідні – по яких відбувається **проведення** водних розчинів мінеральних та органічних речовин з ґрунту;
2. Механічні – надають механічну міцність, приймають навантаження стиснення, розтягування, вигину;
3. Покривні – покривають зовнішні поверхні та захищають інші тканини від несприятливих зовнішніх впливів (випаровування вологи, дії високих або низьких температур). Прикладом покривної тканини є **шкірка**, яка є на поверхні листа, або кірка на поверхні стовбура дерев, шар клітин епідермісу недеревних рослин;

4. Запасаючі – складаються із живих паренхимних клітин, в яких відбуваються процеси обміну та які служать для відкладення запасуючих речовин: жирів, вуглеводів, білків, тощо.

5. Асиміляційні – беруть участь у засвоєнні поживних речовин, наприклад, вуглекислого газу з повітря або розчинів мінеральних речовин з ґрунту;

6. **Утворюючі** – утворюють інші тканини, наприклад, утворюючою тканиною є камбій – шар клітин, що забезпечує ріст рослин.

Рослинні клітини за формою різні. Але їх різноманітність можна звести до двох типів: **паренхимні та прозенхимні**.

Паренхимні клітини. Клітини бочкоподібної форми, слабо витягнуті за довжиною; різниця між довжиною і шириною клітин незначна. Паренхимні клітини, зазвичай, живі. Вони містять протоплазму та клітинне ядро. У них протікають процеси обміну і перетворення речовин та вони служать місцем відкладення запасуючих речовин.

Прозенхимні клітини. Клітини витягнутої веретеноподібної форми мають вигляд волокон. Довжина клітин у багато разів (100 і більше) перевищує їх ширину. Зазвичай **прозенхимні** клітини – мертві клітини. Порожнини їх заповнені водою або повітрям. Вони виконують провідну або механічну функцію.

До прозенхимних клітин відносять трахеїди, клітини лібриформу та луб'яні.

На рис. 1 наведено клітини паренхимні та прозенхимні.

У рослинній сировині кожна група клітин виконує певну функцію в рослинній тканині, має характерну будову і форму, що допомагає визначити вид волокнистого напівфабрикату та впливає на показники його якості.

Трахеїди – клітини, яких у хвойній деревині міститься 90 – 95%. Довжина їх становить у середньому 4,8 – 7,4 мм, ширина – 35 – 40 мк (0,02 – 0,08 мм). А відношення довжини до ширини в середньому складає 80. Для трахеїд хвойної деревини характерні товсті стінки, широкий канал та облямовані пори.

Клітини лібриформу є механічною тканиною листяних порід та однорічних рослин і складають до 60% від загальної кількості. Довжина їх приблизно в 3 рази менша за трахеїди хвойних порід та не перевищує 1,4 – 1,6 мм, ширина в межах 20 – 30 мк (0,02 – 0,03 мм), а відношення довжини до ширини становить 40 – 50.

Луб'яні волокна складають основну масу недеревної сировини, які представляють собою довгі, тонкі стрічкоподібні клітини із загостреними кінцями, що нагадують волокна лібриформу листяної деревини. Довжина луб'яних волокон соломи 0,5 – 1,5 мм, ширина 0,01 – 0,02 мм. Луб'яні волокна мають сзуви, колінця, вузький канал, дрібні пори.

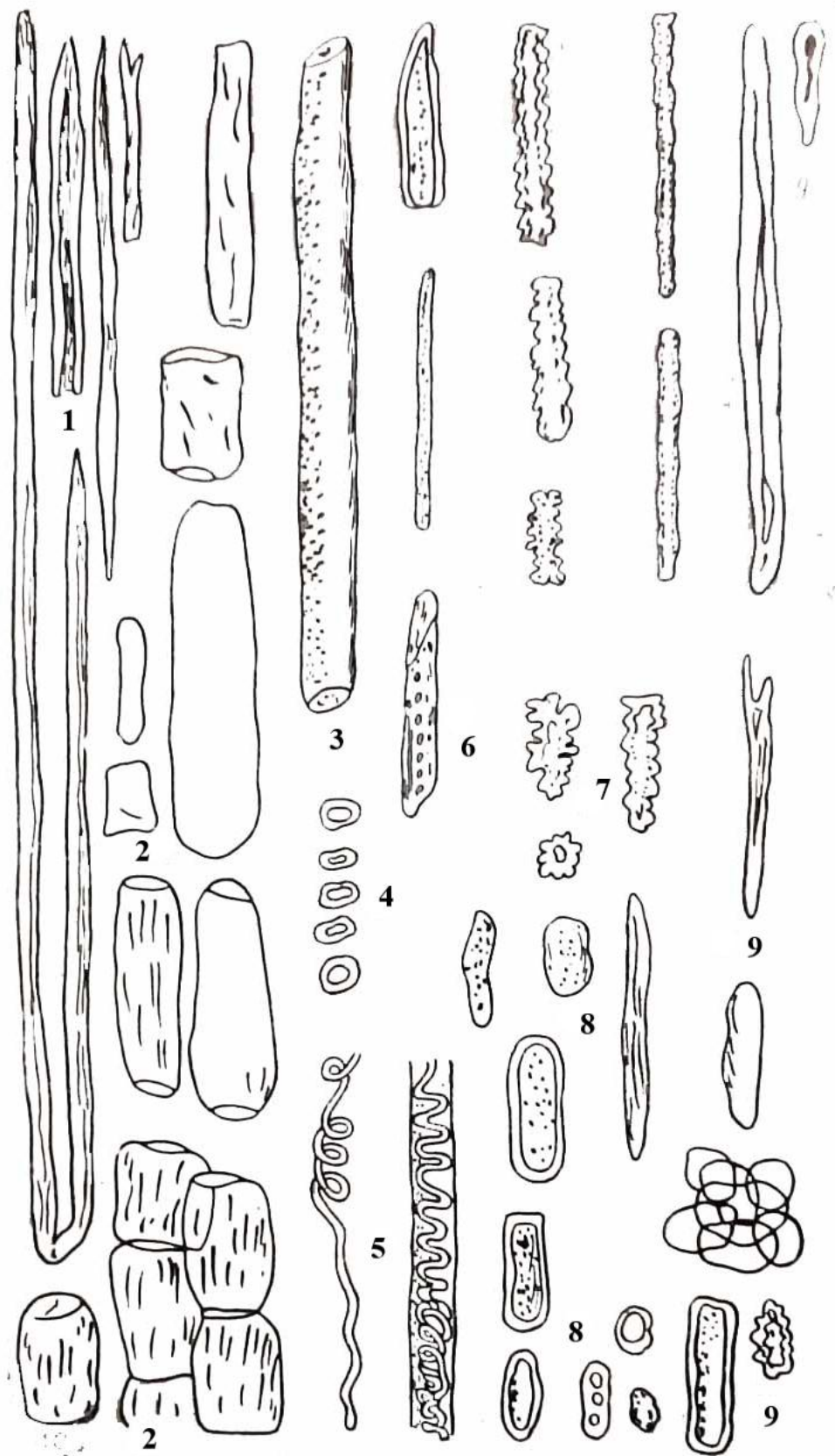


Рисунок 1 – Клітини соломи: 1 – луб'яні волокна; 2 – паренхимні клітини; 3 – сітчасті судини; 4 – кільцеві судини; 5 – спіральні судини; 6 – здерев'янілі проземхимні клітини; 7 – клітини епідермісу; 8 – паренхимні клітини колоса; 9 – клітини вузлів стебла

Судинні клітини являють собою короткі, але широкі тонкостінні елементи. Їх довжина коливається від 0,1 до 0,7 мм, ширина від 20 до 300 мк, а відношення довжини до ширини не перевищує 6 – 10, що негативно впливає на показники паперу.

Паренхимні клітини. Це дрібні клітини з тонкими стінками, які мають форму **коротких паралелепіпедів у деревині, круглу або еліпсоїдну бочкоподібну форму у однорічних рослин.** Паренхимних клітин у хвойній деревині мало, але значно більше у листяних породах та в однорічних рослинах. Паренхимні (епітеліальні) клітини вистилають смоляні ходи та містять багато смоли, тому дрібні паренхимні клітини намагаються відділити від основної маси волокон, для зниження смолистості напівфабрикатів.

Склеренхимні і клітини епідермісу. Склеренхимні клітини являють собою витягнуті елементи із сильно потовщеною здерев'янілою оболонкою. Ці клітини в соломі містять велику кількість кремнієвої кислоти.

Клітини епідермісу (покрівного шару) є дуже маленькі клітини із сильно потовщеними стінками характерної зубчастої (пилкоподібної) форми. Довжина клітин епідермісу до 0,5 мм, ширина 0,01 – 0,02 мм.

Рідше зустрічаються **кільцеві і спіральні клітини**, вони дуже тонкі та ледь помітні.

Мікроскопічна будова стебел злакових рослин (соломи)

Відомо, що мікроскопічна будова стебел різних злакових рослин майже однакова.

На рис. 2 наведено поперечний розріз стінки стебла жита.

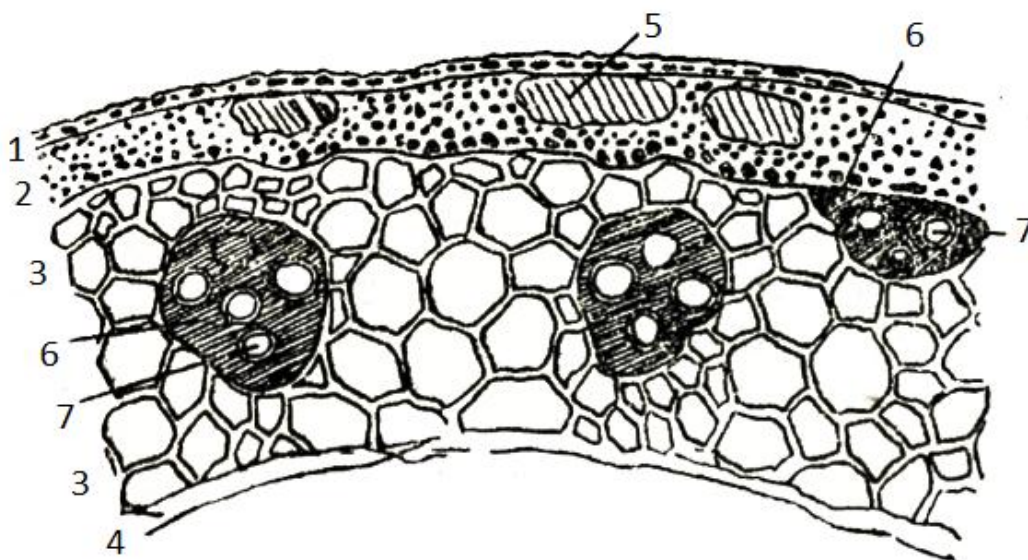


Рисунок 2 – Поперечний розріз стінки стебла жита (збільшено у 100 раз)

1 – епідерміс, 2 – ситовидна тканина; 3 – паренхимна тканина; 4 – залишки серцевинної трубки; 5 – жива плазма; 6 – судинно-волокнисті пучки; 7 – спіральні і кільцеві судини

Ззовні стебло **недеревної сировини** захищено шаром **покрівної тканини**, або **епідермісу 1**, який складається з мертвих плоских клітин у вигляді лусок із зубчастими краями, якими вони зчіплюються між собою. Далі знаходиться шар **ситовидної тканини 2** з вкрапленням великої кількості **луб'яних волоконець**. Наступний шар складає **паренхимна тканина 3** (найбільш товста) та самий тонкий внутрішній шар – залишки **серцевинної трубки 4**, що складаються також з паренхимних клітин. У шарі **ситовидної тканини** є порожнини із **залишків живої плазми 5**, а в шарі паренхимної тканини є **судинно-волокнисті пучки 6**, що складаються з **кільцевих судин 7**, навколо яких розміщуються **луб'яні і прозенхимні волокна**. Частина цих волокон, яка знаходиться ближче до периферії стебла являє собою **м'який луб** (флоему), інші волокна утворюють здерев'янілу тканину (ксилему).

1.5 Розміри волокон недеревної рослинної сировини

Важливу роль у процесі утворення паперового листа відіграє здатність волокон до взаємного переплетення з подальшим їх склеюванням. Одним з основних факторів цього процесу вважається відношення довжини волокна до його товщини (або ширини), яке, за Клеммом, повинно бути не менше 50 : 1. Розміри елементарних клітин наведено в табл.1.

Таблиця 1. – Характеристика та розміри клітин соломи

Клітини соломи	Довжина, мм	Ширина, мм	Характеристика
Луб'яні волокна	0,45 – 1,9	0,01 – 0,025	Найчастіше клітини мають довжину 1,5 мм і ширину 0,015 мм. Канал дуже вузький, рідко перевищує 0,01 мм. Кінці клітин зазвичай гострі, сильно витягнуті.
Сітчасті судини	До 0,6	До 0,05	Мають вигляд трубок, відкритих з обох сторін.
Кільцеві та спіральні судини	0,015 – 0,035	До 0,005	Легко розпадаються (дуже нестійкі елементи).
Здерев'янілі прозенхимні клітини	0,15 – 0,2	0,025 – 0,035	Схожі до волокон серцевинних променів деревини.
Клітини епідермісу	0,075 – 0,3	0,01 – 0,02	Форма і розміри елементів у однієї і тієї ж рослини дуже різноманітні. Мають зазубрені краї.
Паренхимні клітини	0,06 – 0,3	0,02 – 0,08	Тонкостінні, мають вигляд мішечків або чохлаків.

Якщо вважати, що в процесі обробки соломи навіть більша частина її розділиться на елементарні волокна, то з наведених даних видно, що луб'яні волокна найбільше задовольняють цим вимогам.

Луб'яні волокна однорічних рослин за своєю формою і розмірами нагадують волокна **лібриформу** деревини.

Однорічні рослини містять до **50% луб'яних волокон**, які являють собою довгі, тонкі стрічкоподібної форми клітини із загостреними кінцями. Вони мають добрі паперотворні властивості і тому є найбільш цінними волокнами для отримання паперу чи картону. Але в однорічних рослинах міститься до 50% менш цінних, з погляду паперового виробництва, коротких клітин покривного шару – епідермісу зубчатої і спіральної форми, паренхимних, судинних, спіральних та інших клітин. Ці дрібні клітини в значній мірі втрачаються у процесі варіння та промивання маси. Вони також зменшують однорідність паперу та збільшують його засміченість.

Розміри волокон однорічних рослин у порівнянні з волокнами хвойної та листяної деревини наведено у табл. 2.

Таблиця 2. - Розміри рослинних волокон

Вид сировини	Довжина, L мм	Ширина, b мкм	Відношення, L:b
Хвойна деревина	1,3 – 5,6	17 – 47	76 – 120
Листяна деревина	0,8 – 1,7	17 – 45	40 – 80
Солома:			
жита	0,2 – 1,4	10 – 19	35 – 74
пшениці	0,3 – 2,0	10 – 17	20 – 110
рису	0,3 – 0,9	10 – 15	30 – 82
Льон:			
костриця	0,3 – 1,0	14 – 18	30 – 50
луб'яні волокна	9 – 70	5 – 38	200 – 1800
Коноплі	5 – 55	15 – 28	35 – 870
Тростина	0,5 – 1,2	15 – 16	45 – 90
Кенаф	0,7 – 5	20 – 22	55 – 100
Бавовник	0,8 – 1,9	18 – 20	40 – 100
Бавовна	3 – 100	12 – 38	180 – 1500
Рамі	До 620	40 – 80	7000 – 15000

Як видно із табл. 2, відношення довжини волокон до їх ширини у однорічних рослин такого ж порядку, що і в деревині (крім луб'яних волокон льону та конопель, а також волокон бавовни та рамі). Для більшості представників однорічних рослин довжина волокон

стебел близька до довжини волокон деревини листяних порід та менша за довжиною від хвойної деревини та бавовняних волокон. За шириною волокна однорічних рослин поступаються волокнам листяної та в 2 – 3 рази тонші, ніж волокна хвойної деревини.

1.6 Ультрамiкроструктура клiтинних стiнок

У розвитку рослинної клiтини розрiзняють три перiоди:

- збiльшення поверхнi клiтинної оболонки (перiод росту);
- потовщення стiнки;
- здерев'янення (лiгнiфiкацiя) стiнки.

У стадiї росту протопласт клiтини оточений первинною оболонкою (P), потiм оболонка потовщується, утворюється вторинна оболонка (S). Перш нiж закінчилося потовщення, відбувається i здерев'янення. Тому, цi два перiоди не чiтко послiдовнi i за часом видокремленi один вiд одного. Такий розвиток клiтинної стiнки призводить до неоднорiдностi її будови та складу (рис. 3).

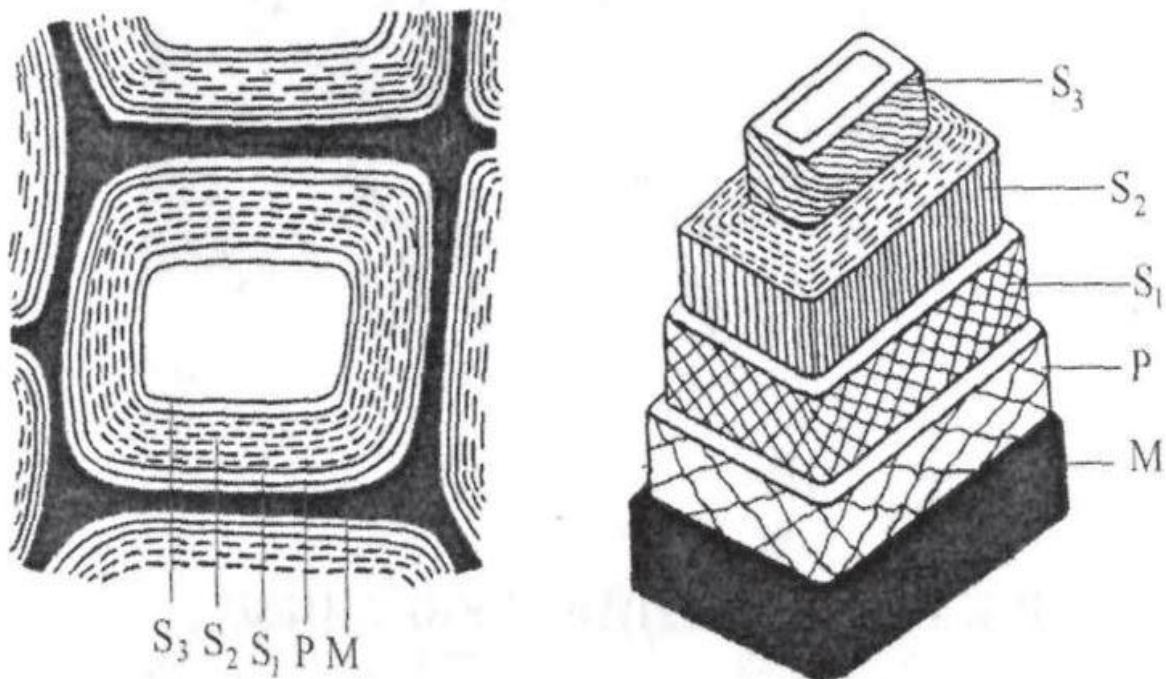


Рисунок 3 – Ультрамiкроструктура клiтинної стiнки:

М – серединна пластинка; Р – первинна оболонка; S – вторинна оболонка

Клiтини мiж собою зв'язуються **мiжклiтинною речовиною**, або **iстинною серединною пластинкою М**. Шар мiжклiтинної речовини аморфний, складається у зрiлої

клітини з **лігніну**, у такої, що розвивається – з пектинових речовин; його товщина становить 0,2 – 0,5 мкм з потовщеннями в кутах клітини.

У місцях контакту кількох клітин (в кутах клітин) знаходяться **капілярні порожнини – міжклітинники**. Клітинна стінка складається з двох основних структурних частин: первинної оболонки **P** і вторинної оболонки **S**. Первинна оболонка – тонкий шар, товщиною 0,1 – 0,3 мкм. Цей шар складається з целюлози, геміцелюлоз, пектинових речовин, білків і лігніну, які накопичуються в період здерев'яніння. Лігнін з'являється спочатку в первинній стінці в кутах клітини, потім у міжклітинній речовині та у всій первинній оболонці, після чого поступово лігніфікується вторинна оболонка.

Міжклітинна речовина і первинні оболонки двох суміжних клітин тісно зростаються між собою, утворюючи складну серединну пластинку: $P + M + P'$. У період потовщення клітинної стінки утворюється **вторинна стінка, що складається з трьох шарів: зовнішнього шару S_1 , середнього шару S_2 і внутрішнього шару S_3** (рис.3). Шари S_1 , S_2 і S_3 суттєво розрізняються за товщиною: S_1 і S_3 тонкі, а S_2 товстий і утворює основну масу клітинної стінки. **У всіх цих шарах вже переважає целюлоза**. Шар S_1 має товщину 0,1 – 0,3 мкм в залежності від частини річного кільця (пізня або рання) і деревної породи. Товщина шару S_2 становить в середньому 2 – 6 мкм з коливаннями від 1 мкм (у ранній деревині) до 1 – 9 мкм (в пізній деревині). Шар S_3 найтонший (0,1 – 0,2 мкм) та його будова в значній мірі залежить від породи деревини та виду НДРС.

1.7 Хімічний склад рослинної сировини

Рослинна сировина (деревина або недеревна) містить у своєму складі **органічну та неорганічну частини**.

Органічна частина складається з вуглеводної та ароматичної частини.

Вуглеводна частина (холоцелюлоза) – це полісахариди різної будови: **целюлоза, геміцелюлози (пентозани та гексозани), камеді і слиз**.

Ароматичну частину складає лігнін, аліфатичні речовини, до складу яких входять екстрактивні речовини (смоли, жири, воски, терпени, уронові та пектинові кислоти).

Неорганічна частина рослинної сировини складається з мінеральних речовин.

Недеревні види рослинної сировини за хімічним складом дещо відрізняються від деревини. **За приблизно однакового загального вмісту вуглеводів (холоцелюлози) у НДРС менший вміст лігніну, але більший вміст геміцелюлоз, особливо пентозанів та значно більше мінеральних речовин (зольність), ніж у деревині**. Різні види НДРС також відрізняються між собою, як за хімічним складом, так і за морфологічною будовою.

Таблиця 3. – Хімічний склад рослинної сировини

Сировина	Целюлоза, %	Лігнін, %	Речовини розчинні у H ₂ O, %	Речовини розчинні у NaOH, %	СЖВ, %	Пентозани, %	Зольність, %
Береза	41,0	21,0	2,2	11,2	1,8	28,0	0,47
Пшенична солома	44,0	16,5	10,1	38,4	5,22	26,7	6,65
стебло	46,2	18,6	6,0	36,2	4,59	26,4	4,18
листя	42,3	15,2	9,8	40,1	6,51	27,4	9,42
колос	39,0	17,6	12,0	42,2	6,98	31,2	8,6
Рисова солома	40,8	12,2	12,7	48,2	5,95	23,4	17,2
стебло	42,0	11,6	8,6	38,2	5,49	24,5	15,2
листя	36,9	12,7	12,3	42,3	7,09	21,1	21,6
Колос (суцвіття)	31,3	17,4	17,8	48,2	5,39	27,3	17,2
Коноплі	46,2	17,0	6,9	25,0	1,2	20,2	2, ,6
луб	67,4	6,5	3,8	20,8	3,9	5,6	3,5
костриця	42,9	12,5	5,1	22,9	1,7	21,7	1,9
Льон	59,6	10,9	4,1	13,6	4,76	16,8	2,4
волокно	76,9	6,1	3,7	13,4	3,64	12,1	2,0
костриця	42,0	23,6	5,2	19,4	2,2	25,1	2,8
Ріпак							
стебло	35,6	22,9	11,6	25,6	4,8	27,6	6,9
стріючки	22,6	12,8	18,3	29,2	4,0	23,8	4,0
корені	28,3	27,7	10,9	31,5	2,4	25,1	5,4
Канарник очеретяний	39,4	24,3	8,5	24,9	5,6	36,0	4,3
Кенаф	52,4	15,9	8,9	26,1	2,21	25,5	3,3
луб	54,4	13,4	9,9	26,8	1,93	24,9	4,2
Соняшник	40,6	20,1	5,6	35,2	-	21,3	3,0
Кукурудза	42,6	17,9	10,1	18,7	3,0	25,7	3,9
Тростина звичайна	41,8	21	6,7	23,6	2	2,7	4,4

1.8 Характеристика основних компонентів рослинної сировини

Целюлоза

Найбільш важливим компонентом рослинного волокна з точки зору виробництва паперу є природний полімер – **целюлоза**. Целюлоза – це полісахарид, молекули якого побудовані із ланцюгів β -D – глюкопіранози, які з'єднані глікозидним зв'язком 1-4. Емпірична формула целюлози має вигляд $(C_6H_{10}O_5)_n$, або $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$, де n – ступінь полімеризації знаходиться в межах 1000 – 20000.

Макромолекула целюлози за Хеуорсом має наступний вигляд (рис.4):

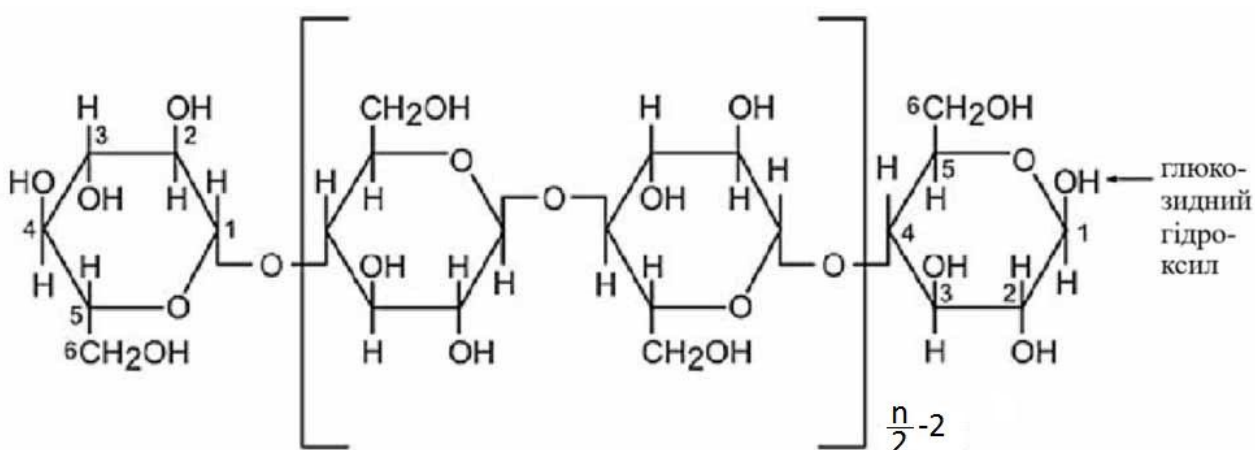


Рисунок 4. - Макромолекула целюлози за Хеуорсом

Елементарна ланка в макромолекулі целюлози містить **три вільні гідроксильні групи**: одну первинну біля 6-го атома вуглецю та дві вторинні біля 2- і 3- атомів вуглецю. Залишки D-глюкози в молекулі целюлози мають не фуранозну форму, а піранозну форму, тобто шестигранний цикл, в якому 5 атомів вуглецю з'єднані через атом кисню.

Кількість глікозидних залишків (ступінь полімеризації) у природній целюлозі залежить від виду рослин та знаходиться в межах 7000 – 20000: для целюлози бавовни – 15000 – 20000, для целюлози деревини – 5000 – 10000, а в технічній целюлозі із деревини 600 – 2000. Довгі целюлозні ланцюги, що досягають 3,5 – 5 мкм у рослинному волокні та 0,3 – 1,5 мкм у технічній целюлозі, утворюють в клітинній стінці орієнтовані ділянки, жорсткі кристалічні пучки, в яких окремі ланцюги целюлози зв'язані між собою силами міжмолекулярної взаємодії – водневими зв'язками між гідроксильними групами сусідніх ланцюгів.

Поряд з орієнтованими ділянками целюлози, кристалітами, в клітинній стінці волокна є також і ділянки з менш впорядкованим розміщенням целюлозних ланцюгів – аморфні ділянки. Кількість кристалічних ділянок складає біля 70%, а частка аморфних ділянок складає до 30% (рис.5).



Рисунок 5. – Кристалічні та аморфні ділянки целюлози

Пучки целюлозних ланцюгів з жорсткою міжмолекулярною взаємодією між ними являють собою кристалічні ділянки целюлози, в яких відстань між ланцюгами мінімальна, а енергія зв'язку максимальна. Ця кристалічна частина є основними структурними одиницями клітинної стінки целюлозного волокна, які називають **фібрилами**. Простір між фібрилами заповнено аморфною целюлозою і частково нецелюлозними **геміцелюлозами**. Елементарні фібрили в клітинній стінці зібрані у більші пучки **мікрофібрили**, а **мікрофібрили** – в більш товщі фрагменти – **макрофібрили**. Таким чином, клітинна стінка целюлозного волокна має фібрилярну структуру, що дозволяє ділити волокно на повздовжні фрагменти будь-яких розмірів, а також зв'язувати волокна між собою в єдину структуру.

Целюлозні волокна можна охарактеризувати двома показниками: ступенем кристалічності та ступенем орієнтації. **Ступінь кристалічності** (відносний вміст кристалічної частини) визначається за допомогою рентгенографічного аналізу. За ступенем кристалічності і розмірами кристалітів природні целюлози можна розташувати таким чином: 1) целюлоза стебел трав'янистих рослин $\leq 0,5$; 2) целюлоза чагарників = 0,61; 3) целюлоза ксилеми дерев = 0,63; 4) целюлоза луб'яних волокон текстильних рослин і бавовняного волокна = 0,68 ; 5) бактеріальна целюлоза = 0,78.

Ступінь орієнтації показує, наскільки близько збігаються напрямки кристалітів з напрямком осі волокна, і визначається за допомогою методів дифракції рентгенівських променів і подвійного променезаломлення. Ступінь орієнтації висока для целюлозних волокон трав'янистих рослин, для деревних рослин значно менше. Два показники разом – **ступінь кристалічності і ступінь орієнтації** – визначають щільність упаковки целюлози. Щільність упаковки впливає на механічні, фізико-хімічні властивості (здатність до набухання і розчинення), хімічну реакційну здатність.

Геміцелюлози

Серед компонентів рослинної сировини, крім целюлози важливе значення для паперотворчих властивостей волокна мають **геміцелюлози**. Геміцелюлози відносяться до

полісахаридів як і целюлоза, але з меншим ступенем полімеризації (меншою молекулярною масою) нижче 200. До складу геміцелюлоз входять полісахариди, що містять елементарні ланцюги із п'яти ($C_5H_8O_4$)_n, або шести ($C_6H_{10}O_5$)_n атомів вуглецю, тобто ланцюги пентоз і гексоз. До них відносять гексозани – маннан і галактан та пентозани – ксилан і арабан, уронові кислоти і пектинові речовини. Всі ці речовини відрізняються високою гідрофільністю, високим ступенем набухання у воді та мають спорідненість до целюлози. *Геміцелюлози розташовуються в основному в аморфних ділянках целюлозного волокна та на поверхні кристалітів.*

Вміст геміцелюлоз у деревині та недеревній рослинній сировині становить від 7% до 43%. Склад геміцелюлоз хвойних, листяних порід деревини і недеревної сировини відрізняється. Листяні породи деревини і недеревна рослинна сировина містять більше пентозанів – 17 – 30%, які майже повністю складаються з ксилану. Хвойні породи деревини містять значно менше пентозанів – 5 – 13%. Вміст гексозанів у хвойних породах становить 8 – 14%, в листяних і в недеревній сировині – 0,5 – 6%.

Уронові кислоти і пектинові речовини

У листяних породах та у недеревних рослинах міститься приблизно в два рази більше уронових кислот (5%), ніж у хвойних (2,5 ... 3%). Незважаючи на малий вміст у деревині уронових кислот, вони мають важливе значення. Завдяки вмісту карбоксильних груп уронові кислоти характеризуються гідрофільними властивостями.

Уронові кислоти, крім геміцелюлоз і пектинових речовин, входять як структурні елементи також до складу деяких інших природних полісахаридів, що відносяться до екстрактних речовин.

У ході гідролізу рослинної сировини завжди отримують деяку кількість уронової і галактуринової кислот. Ці кислоти входять до складу молекул геміцелюлоз у вигляді бічних відгалужень – кислих геміцелюлоз.

Галактуринові кислоти знаходяться у вигляді полігалактуринової кислоти переважно в серединній пластинці і входять до складу пектинових речовин.

Уронові кислоти складають основу пектинових речовин. За розчинністю у воді пектинові речовини відносять до екстрактивних речовин, а за будовою макромолекул вони близькі до геміцелюлоз. Склад пектинових речовин з ростом рослин безперервно змінюється.

Лігнін

Лігнін – це ароматична частина рослинної сировини, яка не піддається гідролізу мінеральними кислотами. Лігнін займає до 30% клітинної оболонки. Серед природних високомолекулярних сполук він займає друге місце після целюлози. Лігнін є незмінним

супутником целюлози та окремо від целюлози, як самостійний компонент, не зустрічається. Препарати нативного лігніну важко виділяються із недеревних рослин.

Лігнін має складну будову. Макромолекули лігніну ще не достатньо вивчено. Оскільки лігнін – високомолекулярна сполука, яка побудована не за матричним механізмом, в макромолекулі немає певної будови у розташуванні його елементарних ланок.

Макромолекули лігніну побудовані з фенілпропанових структурних одиниць $C_6 - C_3$.

У **хвойному лігніні** ці одиниці є похідними пірокатехіну (гваяцилпропанові одиниці I), у **листяному лігніні**, крім них, містяться похідні пірогалолу (сирингілпропанові одиниці II). До лігніну **недеревної рослинної сировини** входять гваяцилпропанові (I), сирингілпропанові (II) та параоксифенілпропанові одиниці III структурні одиниці (рис.6).

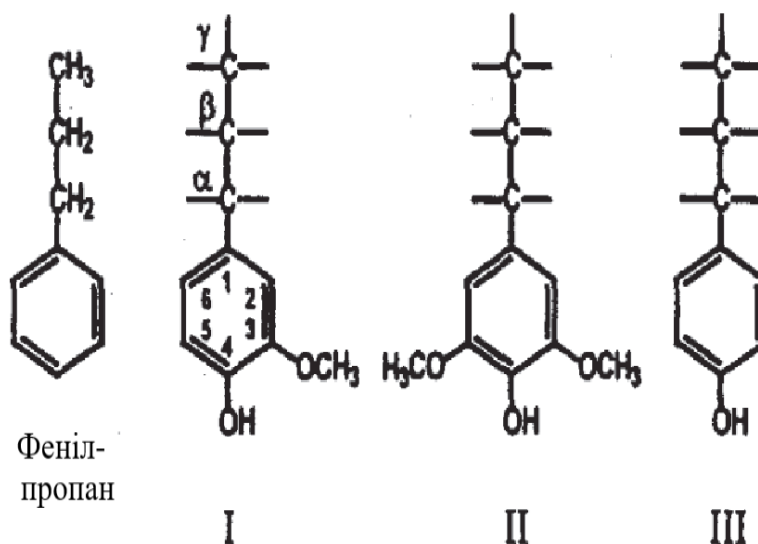


Рисунок 6 – Структурні одиниці лігнінів рослинної сировини

Функціональні групи лігніну

Серед функціональних груп лігніну виділяють *метоксильні, гідроксильні, карбонільні та карбоксильні, а також етиленові подвійні зв'язки*.

1. Метоксильні групи ($-OCH_3$) є одними з найбільш характерних функціональних груп лігніну. Лігніни листяних порід містять більше метоксильних груп (20 – 22%), ніж лігніни хвойних порід (15 – 17%). У лігнінах недеревної сировини їх до 10%.

2. Гідроксильні групи ($-OH$) в лігніні присутні у вигляді *ароматичних та аліфатичних гідроксилів*. Аліфатичні гідроксили розташовуються в боковому ланцюгу. Спиртові групи в α -положенні, тобто групи бензилового спирту, дуже реакційноздатні, тому

вони відіграють важливу роль у реакціях лігніну. Найбільш реакційноздатні вони в тому випадку, якщо в α -положенні є вільний фенольний гідроксил.

3. Карбонільні групи ($>C=O$) містяться в бічних ланцюгах і в ароматичному кільці. Високий вміст карбонільних груп свідчить про те, що вони мають важливе значення для хімічної поведінки лігніну.

4. Карбоксильні групи ($-COOH$) у лігніні можуть досягати до 0,15 на одну фенілпропанову одиницю. Природа карбоксильних груп аліфатична, тобто вони розташовуються в бічному ланцюжку, частіше (в γ -положенні), а також ароматична – в процесі окиснення лігніну.

5. Етиленові подвійні зв'язки ($R-CH=CH-R'$) в лігніні вивчено ще недостатньо. Загальна кількість цих зв'язків становить приблизно 0,1 на одну фенілпропанову одиницю.

Пропанові бічні ланцюги **лігніну** можуть мати різну будову, оскільки будь-який лігнін є сополімером, тобто складається з різних елементарних ланок. Макромолекула лігніну характеризується простими етерними і вуглець-вуглець зв'язками між структурними одиницями та просторовою сітчастою структурою.

Фізичні і фізико-хімічні властивості лігнінів

Природний лігнін безбарвний, або має світло-кремовий колір. В результаті виділення його кислотами він має темно-коричневий колір.

Природні лігніни мають специфічні властивості:

- ✓ лігнін легко окиснюється;
- ✓ легко реагує з Cl_2 і хлормісткими реагентами. Хлорований лігнін легко окиснюється гарячою водою або розбавленим лугом;
- ✓ лігнін розчинний в лугах, тому для виділення целюлози із рослинної сировини застосовують лужні методи делігніфікації (натронний та сульфатний способи);
- ✓ лігнін легко розчиняється у водних розчинах сірчистої кислоти та її солей (сульфітний та бісульфітний способи).

Методи виділення лігнінів

Всі методи **виділення лігнінів** поділяються на дві групи:

1. Методи, в результаті яких вуглеводна частина переводиться в розчин, а лігнін залишається у вигляді нерозчинного залишку.

2. Методи, які засновані на розчиненні лігніну з подальшим висадженням його в розчині.

Екстрактивні речовини

До екстрактивних речовин відносять речовини, які екстрагуються із рослинної сировини нейтральними розчинниками (водою або органічними). Вони містяться в

основному в порожнинах клітин та в міжклітинному просторі, а також можуть просочувати клітинні стінки.

Вміст екстрактивних речовин у рослинній сировині становить в середньому 2 – 4%, іноді досягає 40% в тропічних породах деревини. Наявність екстрактивних речовин в сировині надає їй смаку, запаху, кольору, а також навіть токсичності. *До екстрактивних речовин відносять смоли, жири, воски, жирні кислоти, барвники, камеді, танніди, ефірні масла, фітостерини.*

Виходячи із різноманіття екстрактивних речовини та складності будови їх класифікують в залежності від розчинника та умов екстракції, які застосовуються на:

1) леткі з парою; 2) розчинні в ефірі; 3) розчинні у спирті; 4) розчинні у воді; 5) розчинні у спирто-бензольному (толуольному) розчинах.

Мінеральні речовини

Вміст мінеральних речовин у деревних волокнах, зазвичай, не перевищує 1%, але у волокнах соломи, тростини та інших НДРС їх вміст досягає більш високих значень, до 7%, а у випадку рисової соломи вміст золи може становити до 18%. Це викликає серйозні труднощі в процесі перероблення недеревної сировини для отримання волокнистих напівфабрикатів, а також у процесі випарювання відпрацьованих щолоків з метою їх регенерації. Наявність в золі НДРС великої кількості сполук кремнію (SiO_2), до 60% у соломі та до 80% у тростині від загальної кількості золи, які переходять у процесі варіння у відпрацьований щолок, вимагає складного додаткового очищення на всіх стадіях виробництва.

РОЗДІЛ 2

ОДЕРЖАННЯ ЦЕЛЮЛОЗИ ІЗ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

2.1 Загальна характеристика процесу варіння целюлози

Метою процесу варіння рослинної сировини є виділення у неушкоджену вигляді волокна, як структурного елементу рослинної тканини.

Процес виробництва целюлози будь-яким способом варіння зводиться до звільнення целюлози від інших супутніх частин рослинної тканини: лігніну, геміцелюлоз, смол, жирів, восків, мінеральних речовин. Основною речовиною, від якої звільняється сировина в процесі хімічної обробки є **лігнін**, тому процес одержання целюлози називають ще **делігніфікацією** сировини. Отриманий продукт делігніфікації називають **технічною целюлозою**, оскільки після варіння целюлоза містить залишки супутніх компонентів рослинних полімерів.

Процес отримання целюлози коротко називають **варінням целюлози**.

Механізм процесу варіння целюлози починається з просочення рослинної сировини варильним розчином. У ході просочення рослинної сировини варильними розчинами відбувається витіснення повітря з пор та каналів сировини або конденсації пари в порах і каналах після ретельного пропарювання сировини перед подачею її на варіння. За рахунок різниці гідростатичних сил зовні і всередині сировини (січки), а також через високу капілярну силу всмоктування розчину дрібними порами рослинної тканини відбувається інтенсивне просочування. Просочування починається з торцевої частини рослинної клітини і повільно поширюється через канали і пори волокон до серединної пластинки, що зв'язує рослинну тканину. Після просочення і утворення зв'язків між компонентами варильного розчину і реакційними групами рослинної тканини починається розчинення, (хімічний гідроліз), тобто перехід різних продуктів реакції, що поступово утворюються в розчин. Тривалість процесу варіння залежить від концентрації варильного розчину, температури варіння, виду рослинної сировини, вимог до якості целюлози, якості сировини, що переробляється та ін.. Швидкість розчинення лігніну на різних стадіях варильного процесу неоднакова. ***Практично, у традиційних способах делігніфікації, лігнін починає розчинятися тільки після 100 °С.*** Спочатку в розчин переходять геміцелюлози, які легко гідролізуються, що послаблює клітинну оболонку і робить її більш доступною для варильних реагентів. Подальше розчинення геміцелюлоз пов'язано з деструкцією і розщепленням зв'язків із лігніном. Лігнін серединної пластинки, що знаходиться в кутах між волокнами (клітинами), починає інтенсивно розчинятися тільки після розчинення приблизно 50% всього лігніну в рослинній тканині. Після розчинення приблизно 90% лігніну, швидкість делігніфікації різко падає і починають руйнуватися вуглеводи (геміцелюлози, целюлоза) зі

швидкістю, що збільшується із зменшенням залишкового лігніну. Відповідно, процес варіння необхідно припиняти з метою збереження виходу целюлози та її механічної міцності.

2.2 Властивості технічної целюлози

Технічну целюлозу отримують шляхом обробки подрібненої рослинної сировини різними хімічними реагентами за підвищених температур і тиску. Залежно від умов і тривалості обробки технічну целюлозу отримують різного виходу (виходом називається відношення маси отриманої абсолютно-сухої целюлози до маси вихідної абсолютно-сухої сировини, у %).

Залежно від величини виходу технічної целюлози можна розділити на три основні групи: продукт з виходом від 60 до 80% називається напівцелюлозою, з виходом від 50 до 60% – целюлозою високого виходу, з виходом від 40 до 50% – целюлозою нормального виходу.

Характерною ознакою **напівцелюлози** є високий вміст лігніну (15-20%). Лігнін серединної пластинки розчиняється не повністю, тому волокна напівцелюлози можна перетворити у волокнисту масу тільки за допомогою механічного розмелювання.

Целюлоза високого виходу може бути розділена на волокна з допомогою простого розмивання струменем води. Однак і вона містить багато лігніну, геміцеллюлоз та інших супутніх речовин.

Целюлози нормального виходу можуть мати різний ступінь проварювання, тобто різний вміст залишкового лігніну. **За ступенем проварювання** целюлози нормального виходу поділяються на кілька груп: **жорсткі целюлози містять від 3 до 8% лігніну, середньо жорсткі – від 1,5 до 3%, м'які – менше 1,5 %.**

Вихід целюлози у випадку глибокого проварювання знижується із-за розчинення лігніну та інших компонентів рослинної тканини, в основному геміцеллюлоз. У випадку отримання м'яких целюлоз неминуче відбувається часткове розчинення самої клітковини (целюлози).

Збереження геміцеллюлоз бажано, якщо целюлоза призначена для виготовлення паперу та картону. Тому «ідеальний» з цієї точки зору процес делігніфікації повинен забезпечувати тільки видалення лігніну. У промислових умовах поряд з розчиненням лігніну завжди відбувається розчинення вуглеводів (геміцеллюлоз та целюлози). Селективністю процесу делігніфікації називають співвідношення кількості розчиненого лігніну і вуглеводів. Чим це співвідношення більше, тим «селективніше» розчиняється лігнін, тим вихід технічної целюлози вищий.

Геміцелюлози є важливим компонентом технічної целюлози, вони пластифікують волокна, полегшуючи їх фібрилювання, що сприяє підвищенню міцності зв'язків між волокнами в паперовому полотні. Наприклад, у випадку підвищеного вмісту пентозанів в технічній целюлозі паперова маса легше проклеюється.

Геміцелюлози надають властивостей склеювання, що необхідні для поверхневого зв'язування волокон, а також забезпечують фібрилювання без суттєвого укорочення їх довжини. Встановлено, що різні види целюлози мають різну здатність набухати у воді. Ця здатність обумовлена, в основному, вмістом геміцелюлоз. Здатність геміцелюлоз до склеювання пов'язано з тим, що вони мають коротші ланцюги і в процесі набухання утворюють поперечні гнучкі зв'язки між сусідніми волокнами.

Чим більше геміцелюлоз містить технічна целюлоза, тим більшої еластичності вона набуває в процесі занурення у воду. Не еластичні волокна ламаються під дією гарнітури в ході розмелювання. Слід зазначити, що гексозани (глюкоманнан, галактоглюкоманнан) більш ефективно впливають на здатність целюлози до розмелювання та на паперотворні властивості волокон, ніж пентозани (глюкуронооксилан), які є основним компонентом геміцелюлоз листяних порід деревини та недревної рослинної сировини.

Слід зазначити, що маннан має одну зайву гідроксильну групу на кожен елементарну ланку у порівнянні з пентозанами, до того ж ця група має більшу активність до води, ніж всі інші ОН-групи. Маннан забезпечує кращу міцність зв'язків між волокнами ніж інші представники геміцелюлоз. Багато дослідників пропонували вводити в масу маннан з метою прискорення процесу розмелювання целюлози, а також підвищення механічної міцності паперу, який виробляється.

Лігнін є несприятливим компонентом технічної целюлози, оскільки він перешкоджає пластифікації волокон, обмежує набухання, ускладнює розмелювання і фібрилювання волокон, погіршує взаємодію зчеплення волокон та утворенню водневих зв'язків між целюлозними волокнами. Лігнін є однією із причин пожовтіння та старіння паперу в процесі його тривалого зберігання. Але лігнін знижує прозорість волокон та сприяє світлонепроникності паперу.

Целюлоза, призначена для виробництва паперу, характеризується паперотворними властивостями – тобто здатністю до розмелювання, розвитку в процесі розмелювання механічної міцності паперового листа, його непрозорості, білості, відсутності сміття і т. д.

Порівнюючи паперотворні властивості сульфатної і сульфітної целюлози виявлено, що папір із сульфатної целюлози має більш високі показники опору розриванню, злому, продавлюванню; високу термостійкість, довговічність, високі діелектричні властивості, меншу прозорість та скручуваність. Волокна сульфатної целюлози більш гнучкі, на їх

поверхні менше мікротріщин, вони важче розмелюються, менше укорочуються в процесі розмелювання. У сульфатній целюлозі залишковий лігнін і геміцелюлози рівномірно розподілені за товщею клітинної стінки волокна, що ускладнює їх вибілювання і розмелювання. У сульфатній целюлозі вищий, ніж у сульфітній, вміст α - целюлози, але нижча в'язкість і середній ступінь полімерізації, а за фракційним молекулярним складом сульфатна целюлоза більш рівномірна, і мідне число у сульфатній менше, ніж у сульфітній целюлозі.

Для варіння технічної сульфатної целюлози з високими фізико-механічними показниками необхідно застосовувати м'які режими варіння для збереження геміцелюлоз, кількість яких за м'яких режимів становить приблизно половину від початкового вмісту в рослинній сировині.

Целюлоза застосовується не тільки для виробництва паперу та картону, але і для хімічного перероблення на штучні волокна (віскозні, ацетатні волокна і ін.). У процесі хімічного перероблення отримують різні похідні целюлози (прості і складні ефіри та ін.), які розчиняють в органічних розчинниках. Тому целюлозу для хімічного перероблення часто називають «розчинною целюлозою». З цією метою зазвичай використовують вибілені і облагороджені целюлози з певними фізико-хімічними властивостями.

РОЗДІЛ 3

СУЧАСНІ СПОСОБИ ПРОМИСЛОВОГО ОТРИМАННЯ ВОЛОКНИСТИХ НАПІВФАБРИКАТІВ ІЗ НЕДЕРЕВНОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

3.1. Сульфітні способи отримання волокнистих напівфабрикатів

Сульфітний варильний розчин характеризується **вмістом всього (загального) SO_2** , зв'язаного SO_2 або основи, вільного SO_2 і значенням pH.

Під зв'язаним SO_2 розуміють кількість SO_2 , який знаходиться в моносульфиті, половину SO_2 , зв'язаного в бісульфиті, а під **вільним SO_2** – другу половину SO_2 , додатково зв'язаного в бісульфиті, разом з надлишком гідратованого (молекулярно-розчиненого) SO_2 . **Весь (загальний) SO_2** – сумарна кількість вільного та зв'язаного SO_2 .

Основою умовно прийнято вважати вміст кальцію, магнію, натрію або амонію зв'язаних з SO_2 в перерахунку на відповідний оксид CaO , MgO , Na_2O , $(\text{NH}_4)_2\text{O}$.

Склад сульфітного варильного розчину, наприклад, на натрієвій основі, наведено на рис. 7.

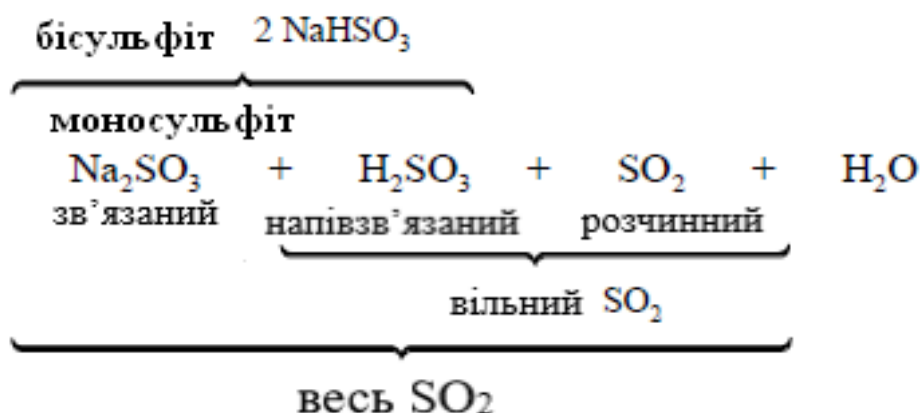
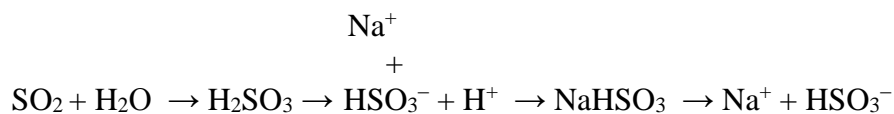


Рисунок 7 – Склад сульфітного варильного розчину на натрієвій основі

Кислоту (сульфітний варильний розчин), що отримують у кислотному відділі целюлозного заводу, називають **сирою**, на відміну від регенераційної, яка містить суміш сирі кислоти і здування, що видаляються з котла в процесі варіння. Здування складаються з надлишку газу SO_2 , що супроводжується деякою кількістю інертних газів (в основному азоту), варильної рідини, конденсату пари і летких органічних продуктів, які утворюються в ході варіння (метиловий спирт, цимол, мурашина та оцтова кислоти, фурфурол, ацетон, вуглекислий газ та деякі інші речовини).

Однак хімізм основних реакцій варильного процесу визначається наявністю в сирій кислоті основних її компонентів, до яких відносяться гідратований SO₂, сірчиста кислота і бісульфіт. Ці сполуки утворюють у розчині рівноважну систему, яка може бути показана наступною схемою на прикладі натрієвої основи:



Таким чином, у розчині одночасно присутні молекули сірчистого ангідриду (гідратований SO₂), не дисоційована сірчиста кислота і бісульфіт, іони основи, бісульфіт – іони та іони водню.

3.1.1 Традиційний (кислий) сульфітний спосіб варіння

До традиційних способів відносять сульфітні варіння з кислотою на кальцієвій, магнієвій, натрієвій, амонієвій основі та на змішаних основах зі значним надлишком розчинного диоксиду сірки (pH 1,4 – 2,8). У сучасних способах сульфітного варіння застосовують наступні варильні розчини такого складу:

У ході сульфітного варіння, яке проводять у кислому середовищі (pH 1,4 – 2,8):

- водний розчин SO₂ і кальцій бісульфіту Ca(HSO₃)₂ + SO₂ + H₂O;
- водний розчин SO₂ і магній бісульфіту Mg(HSO₃)₂ + SO₂ + H₂O;
- водний розчин SO₂ і натрій бісульфіту NaHSO₃ + SO₂ + H₂O;
- водний розчин SO₂ і амоній бісульфіту NH₄HSO₃ + SO₂ + H₂O;
- водний розчин SO₂ і суміш бісульфітів, наприклад, кальцію та натрію, магнію та амонію, натрію та амонію.

Основним недоліком сульфітного варіння на кальцієвій основі є низька розчинність кальцій бісульфіту у воді. Кальцій бісульфіт може знаходитись у розчині тільки в присутності достатнього надлишку вільної сірчистої кислоти. У випадку її зменшення кальцій бісульфіт розкладається на нерозчинний кальцій моноссульфіт і сірчисту кислоту, що створює труднощі для просочування сировини варильним розчином.

Внаслідок того, що розчинний SO₂ проникає у сировину швидше, ніж основа, а сірчиста кислота за підвищеної температури розкладається на SO₂ та H₂O, у випадку використання кислоти на кальцієвій основі, за відносно невисокої концентрації розчинного SO₂, під час заварювання кальцій моноссульфіт випадає в осад, що ускладнює просочення сировини.

Тому у внутрішніх шарах сировини може виявитися недостатня кількість основи для нейтралізації утворених лігносульфонових кислот, що призводить до їх конденсації, уповільнення делігніфікації сировини, посилення гідролізу геміцелюлоз.

Із-за низької розчинності солей кальцію на цій основі можуть піддаватися переробленню на целюлозу тільки хвойні (ялина, ялиця) і листяні деревні породи з низьким вмістом смоли, недеревна рослинна сировина. Цей, достатньо серйозний недолік кальцієвої основи, виключається у випадку використання розчинних основ.

Заміна кальцієвої основи у варильному розчині *натрієвою або амонійною*, не змінюючи принципової сутності процесу варіння, значно покращує його результат. Так, тривалість варіння скорочується на 15 – 20 %, вихід целюлози збільшується на 4 – 6 %, кількість непровару і відходів сортування знижується на 50 – 70 %, показники міцності целюлози підвищуються на 20 – 30 %, витрати сірки скорочуються на 5 – 10 %, витрати хлору на вибілювання та натрій гідроксиду на облагороджування зменшуються до 25%.

Частково замінюючи кальцієву основу на розчинну покращуються результати варіння пропорційно кількості одновалентної основи.

Застосування замість кальцієвої напіврозчинної магнієвої основи (сульфітні солі розчинні тільки в кислому середовищі до pH 5,5) менш ефективно, але все ж впливає на підвищення виходу та якості, особливо жорсткої целюлози. Найважливішою перевагою використання магнієвої основи є відносна легкість регенерації витрачених на варіння хімікатів: у процесі спалювання в котлах упареного відпрацьованого щолоку відразу отримують вихідні хімікати.

3.1.2 Бісульфітне варіння

Для варіння рослинної сировини бісульфітним способом у слабнокислому середовищі (pH 3,5 – 5) зазвичай використовують водні розчини бісульфітів:

- водний розчин магній бісульфіту $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- водний розчин натрій бісульфіту $\text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- водний розчин амоній бісульфіту $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Витрати бісульфіту для отримання целюлози становлять 16 – 18% від маси деревини (9 – 12% SO_2 від маси деревини) та 14 – 16% бісульфіту від маси деревини (8 – 9% SO_2 від маси деревини) для отримання целюлози високого виходу і напівцелюлози.

За гідромодуля варіння, який використовується для періодичного варіння ГМ 4–5: 1 концентрація бісульфіту становить, відповідно, 4,0 – 4,5% (2 – 3% SO_2) для целюлози і 3 – 4% бісульфіту (2 – 2,5% SO_2) для напівцелюлози.

Бісульфітне варіння можна проводити, як у котлах періодичної дії, так і в котлах безперервної дії типу Камюр і Пандія. У ході такого варіння та гідромодуля 2 – 2,5 : 1, концентрації SO₂, відповідно, становлять 4,5 – 6% SO₂ для целюлози і 4,0 – 4,5% SO₂ – для напівцелюлози.

Особливості бісульфітного способу варіння полягають у наступному:

- розчини бісульфіту на магнієвій, натрієвій та амонієвій основах за рН 3,5 – 5,0, тобто не містять вільного (гідратованого) SO₂, не мають його запаху;
- за таких рН практично виключається можливість конденсації лігніну, тому процес варіння може бути проведено безперервно;
- розчинами бісульфіту сировина просочується повільніше, ніж звичайним сульфітним, тому для підвищення рівномірності проварювання целюлози бажано проводити примусове просочування і зменшувати довжину січки (трісок);
- внаслідок зниженої кислотності розчинів бісульфіту, у порівнянні з традиційним сульфітним варінням, розчинення лігніну сповільнюється, тому варіння необхідно проводити за більш високих температур (150 – 165⁰C), ніж за звичайного сульфітного.

У ході бісульфітного варіння утворюються органічні кислоти (переважно ацетатна), які реагують з бісульфітом. Далі вони нейтралізуються з одночасним утворенням сірчистої кислоти і зниженням рН розчину. Потім сірчиста кислота розкладається з виділенням у газову фазу диоксиду сірки. Тому для підтримання рН розчину на постійному рівні необхідно підтримувати тиск у котлі на 0,03 – 0,07 МПа вище парціального тиску водяної пари, що сприяє частковому збереженню SO₂ у розчині.

За бісульфітного способу варіння вихід целюлози з деревини вищий, ніж у випадку звичайного сульфітного. Це пояснюється тим, що за високого початкового значення рН лінійні молекули глюкоманану адсорбуються поверхнею мікрофібрил целюлози, що перешкоджає процесу їх гідролізу. Таким чином, підвищення вмісту геміцелюлоз забезпечує збільшення виходу целюлози.

У процесі варіння на розчинних основах невивілена бісульфітна целюлоза має вищу білість і кращі показники міцності, ніж невивілена сульфітна целюлоза. Бісульфітна целюлоза відрізняється високими паперотворними властивостями та широко використовується для виробництва різних видів паперу та картону.

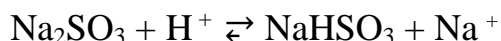
Висока температура варіння і відносно низька кислотність розчину призводять, з одного боку, до значного руйнування вже утворених сахарів, а з іншого – до великої кількості не інвертованих сахарів, що створює значні труднощі для біохімічного перероблення відпрацьованих щолоків.

У ході бісульфітного варіння витрачається приблизно на 15–25% більше хімікатів, ніж у ході сульфітного. Для забезпечення рентабельності виробництва бісульфітної целюлози необхідно регенерувати хімікати із щолоку. Бісульфітним способом можна переробляти практично всі види рослинної сировини. Цей спосіб дозволяє одержувати міцну целюлозу, яка розпадається на волокна без розмелювання за виходу до 63% від маси абс. сух. сировини.

3.1.3 Нейтрально-сульфітне і сульфітно-лужне варіння

Нейтрально-сульфітний спосіб використовується для виробництва напівцелюлози з деревини листяних порід та недеревної рослинної сировини. Основними компонентами варильного розчину є натрієві або амонієві солі сірчистої кислоти в присутності буферних відповідних розчинів NaOH, Na₂CO₃, (NaHCO₃) та NH₄OH. Цей спосіб отримання напівцелюлози являє собою сульфітне варіння сировини в буферному середовищі з послідовним звільненням сірчистої кислоти під впливом органічних кислот, що виділяються із сировини. Кількість карбонових кислот, в основному ацетатної, залежить від виду рослинної сировини.

Під дією карбонових кислот сульфід натрію перетворюється в бісульфіт за схемою:



Суть процесу нейтрально-сульфітного варіння полягає у сульфуванні та частковому розчиненні лігніну у вигляді солей лігносульфонових кислот. Оскільки варильний розчин має певну буферність, його рН зберігається досить високим (від 7,2 – до 11,0) протягом всього варіння. Завдяки більшому збереженні геміцелюлоз вихід напівфабрикату із сировини збільшується.

В умовах нейтрального середовища лігнін сульфується і розчиняється значно повільніше, ніж у кислому, тому процес нейтрально-сульфітного варіння проводять за температур 160 – 190°C.

Нейтрально-сульфітний спосіб для делігніфікації однорічних рослин є достатньо ефективним, оскільки відбувається не тільки розчинення лігніну, але видаляється значна кількість кремнієвої кислоти, за рахунок чого знижується зольність технічної целюлози. Натрій сульфід, що є активним агентом варіння, а також хімікати-буфери (натрій гідроксид, натрій карбонат, натрій бікарбонат та ін.), не розчиняють кремнієву кислоту, її розчиняє лише натрій гідроксид. Тому, в процесі варіння потрібно підтримувати необхідну кількість натрій сульфїту та натрій гідроксиду.

У ході **сульфітно-лужного варіння**, на відміну від нейтрально-сульфітного, з початковим рН 9 – 12 можуть перероблятися на целюлозу високого виходу і напівцелюлозу

практично всі види рослинної сировини. У цьому випадку застосовують водний розчин натрій сульфїту, кальцинованої соди та натрій гідроксиду (рН 13): $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$, або амонїю.

Реакція делїгніфікації базується на дії сульфїтних та гідроксильних іонів, що обумовлює утворення в процесі варіння не тільки лігносульфонатів, але і лужного лігніну. рН варильного розчину значно підвищується і виходить за межі нейтральної області, тому для забезпечення його стабільності використовують буфери. **Найбільш широко цей спосіб застосовують для варіння однорічних рослин, оскільки для розчинення кремнієвої кислоти, яка в них міститься, потрібно сильно лужне середовище.**

3.1.4 Ступеневі варіння

Для ступеневого варіння застосовуються варильні розчини, які відрізняються, в першу чергу, значеннями рН. Ступеневе варіння дозволяє найбільш широко використовувати можливості сульфїтного варіння. Застосовуючи відповідні варильні розчини, різними варіантами цього способу можна видалити із сировини небажані компоненти та отримати волокнисті напівфабрикати з різними властивостями – від целюлози з високим вмістом геміцелюлоз до целюлози для хімічного перероблення.

За зміною рН варильного розчину ступеневі варіння можна розділити на дві групи:

- 1) варіння зі зниженням рН розчину;
- 2) варіння з підвищенням рН розчину.

Перший напрямок призначено для отримання целюлози, яку в подальшому використовують для виготовлення різних видів паперу та картону. В даному випадку перший ступінь являє собою моноссульфїтне або сульфїтне оброблення, а другий ступінь – звичайне сульфїтне або бісульфїтне варіння.

Наприклад, варіння зі зниженням значення рН розчинів за ступенями:

I-й ступінь – рН 6,0 $\text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;

II-й ступінь – рН 1,5 – 4,0 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

У процесі двоступеневого варіння зі зниженням рН на першому ступені відбувається стабілізація геміцелюлоз за рН 6,0 – 9,5, що забезпечує підвищення виходу целюлози за рахунок збереження геміцелюлоз. На другому ступені за рН 1,5 – 4,0 відбувається переважно делїгніфікація і часткове розчинення геміцелюлоз.

Другий напрямок використовують, в основному, для отримання целюлози для хімічного перероблення. I-й ступінь двоступеневого варіння з підвищенням рН відбувається за рН 1,5 – 4,0, тобто являє собою звичайне сульфїтне або бісульфїтне варіння, мета якого видалити лігнін і частково гідролізувати геміцелюлози. На II-му ступені, за значень рН 9 –

10, відбувається видалення геміцелюлоз. Цей процес можна розглядати як гаряче лужне облагородження, що відбувається у варильному котлі.

У результаті такого варіння можна отримати целюлозу для хімічного перероблення з вмістом α -целюлози 94,0% і більше, з низьким вмістом пентозанів, СЖВ та золи.

Приклад ступеневого варіння з підвищенням значеннями рН розчинів за ступенями:

I-й ступінь – рН 1,5 – 4,0 $\text{NaHSO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;

II-й ступінь – рН 10 – 12 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

3.1.5 Відпрацьований щолок сульфітного варіння

Сульфітний відпрацьований щолок у залежності від ступеня проварювання целюлози містить приблизно 45 – 55% органічних речовин вихідної сировини. Розчинені речовини утворюють сухий залишок щолоку. До складу органічної частини щолоку входять лігносульфонові кислоти різного ступеня сульфонування, цукри, фурфурол, органічні кислоти (ацетатна, мурашина), метиловий спирт, цимол і ін. Основа, яка надійшла в котел з кислотою та зв'язана з лігносульфоновими та сірчистою кислотами, а також зольні елементи, які перейшли в розчин з вихідної сировини, складають мінеральну частину щолоку. Співвідношення між певними компонентами щолоку та концентрація сухого залишку в ньому залежать від жорсткості отриманої целюлози та від інших технологічних умов варіння.

Кількість відібраного на використання щолоку та концентрація сухого залишку в ньому залежать від умов промивання целюлози.

У такій структурі використання відпрацьованих щолоків утилізується не більше половини сухого залишку. В цю кількість входять перероблення частини сахарів на спирт та дріжджі, використання випарених щолоків (бражки або барди) у різних галузях промисловості і сільського господарства, а також спалювання щолоків на деяких сульфітцелюлозних заводах. Всі інші відходи скидаються на очисні споруди або безпосередньо у водойми, що викликає сильне забруднення навколишнього середовища.

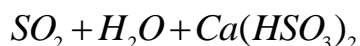
Саме це є основним стримуючим фактором розвитку сульфітцелюлозного виробництва. На жаль, помітного зростання попиту на концентрати відпрацьованих щолоків не спостерігається, тому основним шляхом вирішення проблеми відпрацьованих сульфітних щолоків і зниження забруднення водойм є регенерація щолоків з отриманням тепла і поверненням більшої частини хімікатів у варильний процес.

3.2 ПРИГОТУВАННЯ ТА АНАЛІЗ ВАРИЛЬНИХ РОЗЧИНІВ ДЛЯ СУЛЬФІТНОГО ВАРІННЯ ЦЕЛЮЛОЗИ У ЛАБОРАТОРНИХ УМОВАХ

Для проведення сульфітного варіння студентам видається завдання, в якому вказується склад варильного розчину, умови варіння, вид рослинної сировини (порода деревини, вид НДРС), вид целюлози, яку необхідно одержати і інше.

У целюлозно-паперовому виробництві сульфітним варильним розчином прийнято називати водні розчини SO_2 , що містять бісульфіти кальцію, магнію, натрію чи амонію.

Схематичний склад варильного розчину, що містить, наприклад, кальцій бісульфіт (чи кальцієву основу) можна зобразити таким чином:



Склад варильного розчину характеризується вмістом у ньому **всього і зв'язаного** SO_2 , а також значенням *pH*. Знаючи ці дані, можна розрахувати вміст у розчині і інших компонентів: напівзв'язаного, розчинного (гідратованого) і вільного SO_2 , а також вміст основи.

Метою роботи є отримання варильного сульфітного розчину заданого складу.

У лабораторних умовах варильний сульфітний розчин отримують шляхом пропускання сірчастого газу через суспензії чи розчини відповідних основ.

Кількість і склад варильного розчину, який необхідно отримати вказується викладачем.

Наприклад, необхідно приготувати 5 л варильного розчину на кальцієвій основі, що містить **7,0% всього** SO_2 та **1,0% зв'язаного** SO_2 .

У даному випадку в об'ємі 5 л повинно міститися:

$$\text{всього } SO_2 - 5 \cdot 70 = 350 \text{ г}$$

$$\text{у тому числі зв'язаного } SO_2 - 5 \cdot 10 = 50 \text{ г}$$

$$\text{вміст } CaO = 50 \cdot \frac{56}{64} = 43,75 \text{ г.}$$

Для приготування варильного розчину на кальцієвій основі можна використовувати вапно, крейду, мармур чи вапняк, що містять відому кількість CaO . Необхідну наважку вапняку, що містить, наприклад, 54% CaO можна визначають за наступним відношенням:

$$43,75 \cdot \frac{100}{56} \cdot \frac{100}{54} = 144,67 \text{ г.}$$

Розраховану наважку вапняку, подрібнену до порошку, потрібно помістити в поглинальну ємність об'ємом 6 – 7 л та залити холодною водою, кількість якої визначається за різницею між загальною масою варильного розчину та вмістом у ньому SO_2 і CaO :

$$5000 - 350 - 43,75 = 4606,25 \text{ г} \approx 4606 \text{ мл}$$

Поглиналину ємність закривають гумовою пробкою з двома скляними трубками і через неї повільно (2 – 3 бульбашки за 1 с) пропускають сірчистий газ з балону до одержання розчину із заданим вмістом SO_2 .

Готувати сульфітний варильний розчин необхідно тільки у витяжній шафі!

Для зручності визначення моменту приготування варильного розчину із заданим вмістом SO_2 ємність з кислотою рекомендується встановити на ваги і пропускати газ до збільшення її маси на 350 г. Схему установки для приготування сульфітного варильного розчину зображено на рис.8.

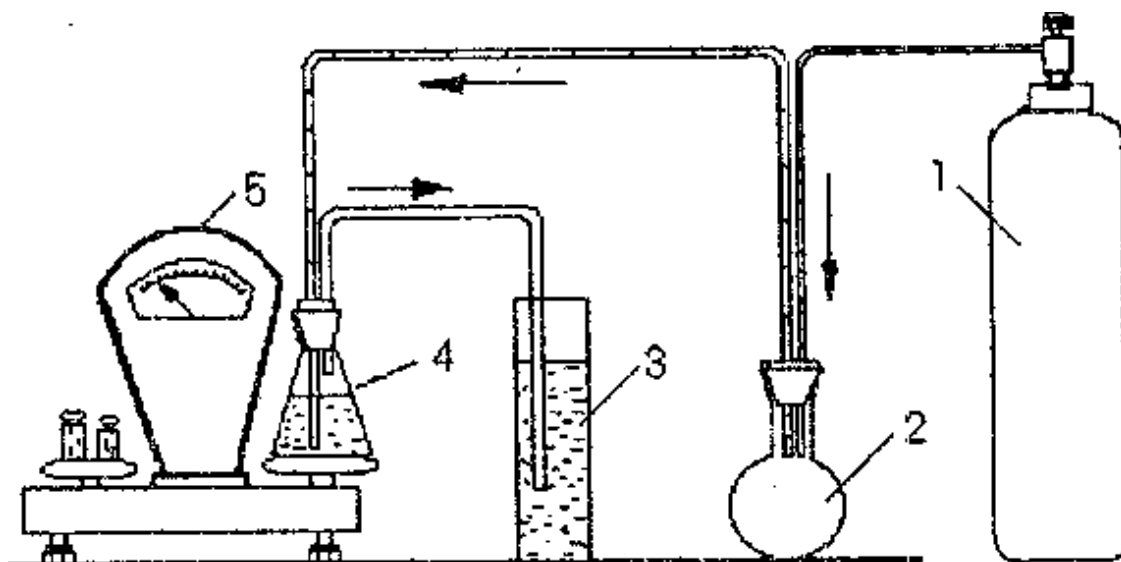
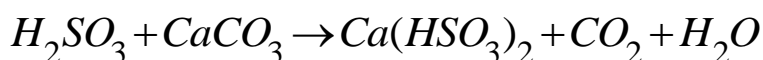
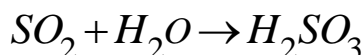


Рисунок 8. – Схема приготування сульфітного варильного розчину:
1 – балон із сірчистим газом; 2 – порожня колба (бризкоуловлювач); 3 – гідрозатвор; 4 – поглинач (ємність з кислотою); 5 – ваги

Взаємодія сірчистого газу з водою і вапняком відбувається за наступними реакціями:



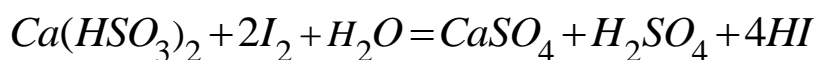
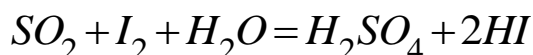
Приготування варильного розчину на інших основах проводиться аналогічно. У цьому випадку застосовують суспензії розчинів Na_2CO_3 , $NaOH$, $Mg(OH)_2$ чи NH_4OH .

3.2.1 Аналіз сульфїтного варильного розчину

Аналіз варильного розчину можна проводити різними способами. В даний час найбільш широке застосування отримав йодометричний метод визначення вмісту загального SO_2 .

Йодометричний спосіб визначення вмісту загального SO_2 у сульфїтному варильному розчині.

Метод ґрунтується на здатності йоду окиснювати у водних розчинах сірчастий ангїдрид, зв'язаний у бісульфїт, сульфїт і молекулярний SO_2 , розчинений у воді до сірчаної кислоти або до сульфатів за реакціями:



У конічну колбу об'ємом 200 – 250 мл наливають близько 50 мл дистильованої води, декілька крапель 0,2%-го розчину крохмалю і сюди ж з бюретки додають 0,1 н розчин йоду в кількості приблизно 50 – 75% від загального об'єму, який імовірно повинен йти на титрування проби. Потім у колбу для титрування вносять піпеткою 1 мл кислоти, яку аналізують, занурюючи кінчик піпетки в рідину, та по краплях дотитровують 0,1 н розчином йоду до синього забарвлення, яке не зникає.

Вміст всього SO_2 у кислоті розраховують за формулою, г/л:

$$SO_2 = V \cdot K \cdot T \cdot 1000,$$

де V – загальні витрати розчину йоду на титрування, мл;
 K – нормальність розчину йоду;
 T – титр 1 н розчину SO_2 , що дорівнює 0,032.

3.2.2 Лабораторне варіння целюлози

Варіння целюлози в умовах лабораторії проводять у гліцериновій бані. Гліцеринова баня являє собою круглу посудину із плоским дном та кришкою. По поверхні тіла бані розташована електрообмотка для нагрівання. Баня заключена в кожух з листового заліза, на поверхню якої виведено клеми електрообігрівальної обмотки, що з'єднана проводами з електрощитом. На щиті встановлено вимикачі електроживлення.

У кришці є два отвори: один для звичайного термометра, а інший для контактного термометра. До контактного термометра приєднані клеми, які через проводи з'єднані з електрощитом.

Ємність гліцеринової бані заливають гліцерином та вставляють решітку з отворами певного діаметру під автоклави. Для варіння використовують батарейні автоклави місткістю

0,5 дм³. Автоклав являє собою циліндричну ємність виготовлену з кислототривкої сталі з плоским дном і кришкою.

Проведення процесу варіння та його контроль.

Для варіння використовують подрібнену соломку (стебла) однорічних рослин середнього розміру 20 – 30 мм. Вид сировини визначається завданням на варіння. Із підготовленої січки в основному відбирають ту фракцію, що задана на варіння. Наприклад, стебло без колінець, листя, колосків, корінців і т.п., або не сортовану січку.

Перед варінням перевіряють чистоту автоклава, для герметизації використовують резинові прокладки.

Завантаження автоклава проводять наступним чином: попередньо подрібнену і зважену на технічних вагах (з розрахунку на 40 г абс. сух. сировини) січку висипають в автоклав частинами та періодично ущільнюють. На завантажену в автоклави сировину, для запобігання її спливання, укладають спеціальний металевий диск (свинцеву перфоровану пластину) та заливають завчасно приготованим відповідної концентрації варильним розчином із дотриманням гідромодуля, наприклад, ГМ 5:1.

До кожного автоклава підбирають відповідну кришку, в яку вставляють резинову прокладку для кращої герметизації та закручують її спочатку вручну, а далі за допомогою гаєчного ключа.

Завантажені автоклави опускають у наперед нагріту до необхідної температури гліцеринову баню.

Після цих операцій закривають гліцеринову баню кришкою і у спеціально відведені отвори кришки вставляють термометри. За допомогою системи автоматичного регулювання контролюють температуру варіння.

Варіння проводять за заданим технологічним режимом. В залежності від режиму варіння знімають показники термометра через кожні 5 – 10 хвилин. Показники температури записують у протокол варіння.

Якщо фактичні дані будуть відрізнятися від заданих, тоді відповідно зменшують або збільшують силу струму, який подається на нагрівання.

Забороняється залишати гліцеринову баню в процесі варіння без догляду!

Під час варіння студент складає звіт, в якому фіксує вихідні дані, фактичну температуру варіння через певні проміжки часу, закінчення варіння.

Приклад звіту наведено нижче.

Наприклад, необхідно зварити целюлозу за ГМ 5 : 1.

Завантажено повітряно сухої січки – 45 г.

$K_{\text{сух}}$ січки – 0,80.

Завантажено абсолютно сухої січки – $45 \cdot 0,8 = 36$ г.

Вологи в сировині – $45 - 36 = 9$ г.

Кількість рідини – 189 мл

з них розчину – 180 мл

води в сировині – 9 мл

Витрати активного лугу в од. Na_2O – 16 % від абс. сух. сировини.

Початок варіння – год. хв.

Закінчення варіння – год. хв..

Тривалість варіння – год. хв..

в тому числі заварювання – год. хв..

За отриманими даними будують температурний графік варіння (рис 9).

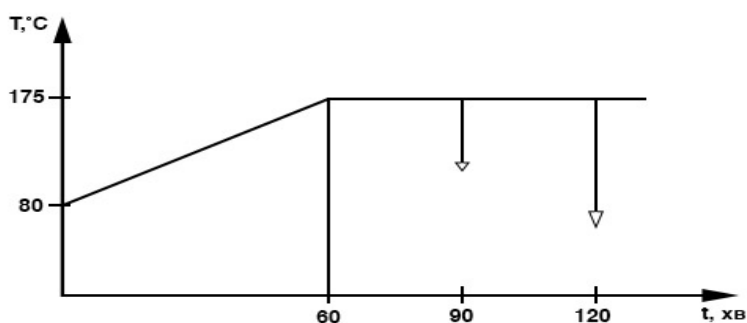


Рисунок 9 – Температурний графік варіння

По закінченні заданої тривалості варіння відключають електричний обігрів. Далі знімають термометри, відкривають кришку бані і спеціальним захватом виймають по черзі автоклави. Гарячі автоклави поміщають у ємність з холодною водою для їх охолодження до кімнатної температури (близько 10 хв).

Впевнившись у тому, що автоклави охолоджено їх вставляють у спеціальні пристосування для відкручування кришки. Відпрацьований щолок відокремлюють від твердого залишку у конічну колбу. Твердий залишок переносять у спеціальні зцідники для його промивання і сортування.

Зцідники являють собою дерев'яний або металевий ящик дно якого обтягнуто сіткою. Для сортування і промивання целюлози, зазвичай, застосовують набір з двох зцідників, встановлених один на другий. Нижній зцідник має сітку № 40 – 50. Верхній зцідник має сито з діаметром отворів 4 – 10 мм.

Масу, що підлягає промиванню і сортуванню, переносять у зцідник з великими отворами і розмивають сильним струменем води з гумового шланга, а потім розминають

вручну до тих пір, поки на верхній сітці залишаться лише сучки і непровар. Целюлоза в результаті проходить через верхнє сито і збирається в нижньому зіднику на сітці.

Після закінчення сортування, целюлозу і непровар віджимають як найсильніше. Целюлозу роздирають на невеликі шматочки, добре перемішують і зважують на технічних вагах ($M_{в.ц.}$). Одночасно беруть наважку 5 – 10 г целюлози для визначення її сухості. Цю наважку висушують спочатку на повітрі, а потім до постійної маси у сушильній шафі за температури 105 °С або експрес-методом на сушильній гірці контактним сушінням.

Розраховують коефіцієнт сухості ($K_{сух}$) целюлози після висушування наважки до постійної ваги.

Наприклад, повітряно сухої (вологої) наважки взято – 5 г ($m_{п.с.ц.}$).

Після висушування абс. сух. наважка – 1,2 г ($m_{а.с.ц.}$).

$$K_{сух} = \frac{m_{а.с.ц.}}{m_{п.с.ц.}} = \frac{1,2000}{5,0000} = 0,2400$$

За коефіцієнтом сухості визначають масу абс. сух. целюлози ($M_{а.с.ц.}$)

$$M_{а.с.ц.} = M_{в.ц.} \cdot K_{сух}, г$$

Непровар після промивання гарячою водою від щолоку, необхідно висушити до абс. сух. стану. В окремих випадках до розрахунку приймають сухість непровару 0,15 – 0,20.

За отриманими даними розраховують, у відсотках від маси абс. сух. вихідної сировини ($M_{а.с.с.}$) взятої на варіння, **вихід целюлози, вихід непровару, загальний вихід волокнистого напівфабрикату.**

Наприклад: маса абс. сух. целюлози (сепарованої) – $M_{а.с.ц.} = 75$ г.

Вихід целюлози сепарованої, у %

$$B_{ц} = \frac{M_{а.с.ц.}}{M_{а.с.с.}} \cdot 100, \%$$

Вихід непровару у %, розраховують за формулою:

$$B_{непровар} = \frac{M_{абс.сух. \text{ непровар}}}{M_{а.с.с.}} \cdot 100, \%$$

Загальний вихід у %, розраховують за формулою:

$$B_{заг.} = B_{ц} + B_{непровар}$$

У звіті лабораторного варіння целюлози вноситься завдання на варіння, звіт варіння, графіки зміни температури, результати визначення виходу напівфабрикатів, характеристики варильного розчину, рослинної сировини, каталітичних добавок.

3.3 ЛУЖНІ СПОСОБИ ОТРИМАННЯ ВОЛОКНИСТИХ НАПІВФАБРИКАТІВ

3.3.1 Загальні відомості про варильні розчини

Лужне варіння деревини і однорічних рослин проводять водним розчином лугу, активною частиною якого є:

- у випадку **натронного варіння** – натрій гідроксид (NaOH);
- у випадку **сульфатного варіння** – суміш натрій гідроксиду і натрій сульфід ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$);
- у випадку **полісульфідного варіння** – суміш натрій гідроксиду, натрій сульфід, полісульфід і тіосульфату ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_x + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$);
- у випадку **киснево – лужного і киснево-содового варіння** – суміш натрій гідроксиду або натрій карбонату з молекулярним киснем ($\text{NaOH} + \text{O}_2$) або ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$).

Сумарну кількість активного лугу ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$), виражену в одиницях NaOH або Na_2O і віднесену у % до маси абс. сух. сировини, називають витратою активного лугу на варіння.

Витрати активного лугу можуть бути також виражені у кілограмах NaOH або Na_2O на 1 т пов. сух. целюлози, отриманої в результаті варіння.

Витрати лугу на варіння визначаються властивостями вихідної волокнистої сировини та вимогами до напівфабрикату, який отримують. Зазвичай, витрати активного лугу становлять 10 – 16 % від маси абс. сух однорічних рослин і 15 – 30 % від маси деревини (в од. NaOH).

У разі сульфатного варіння користуються не лише терміном «**активна лужність**» ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$), але і терміном «**ефективна лужність**», під якою розуміють суму $\text{NaOH} + 1/2 \text{Na}_2\text{S}$, оскільки Na_2S гідролізується до $\text{NaOH} + \text{NaSH}$.

У **білому щолоці**, крім активного лугу, міститься деяка кількість натрій карбонату (Na_2CO_3) із-за неповного протікання реакції каустизації. **Суму активного лугу і натрій карбонату називають загальним титрованим лугом у разі сульфатного варіння ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) та $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ – у разі натронного варіння.**

Крім вищеназаних компонентів, у сульфатному і полісульфідному щолоках міститься натрій сульфат (Na_2SO_4), що залишається у відносно невеликих кількостях у плаві від неповного його відновлення в процесі спалювання чорного щолоку. Реакція відновлення сульфідів протікає на 94 – 98%. Відновлювачем є вуглець розчиненої, в процесі варіння, сировини. Відновлення сірки здійснюється в содорегенераційному котлоагрегаті в ході спалювання упареного чорного щолоку, коли основна частина мінеральних солей

вивільняється в процесі згорання органічної частини і накопичується у відновлювальній зоні. Реакція відновлення характеризує роботу котлоагрегату за ступенем відновлення. Реакція протікає в зоні високих температур (900 – 1000 °C) з поглинанням тепла і за нестачі кисню повітря: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2$.

Натрій сульфат додають у чорний щолок перед його спалюванням для поповнення неминучих і випадкових втрат лугу у виробничому циклі. Звідси отримав назву і **спосіб варіння целюлози – сульфатний**, а варильний розчин **називають сульфатним білим щолком**, в якому міститься 20 – 35% натрій сульфід, а натрій сульфат повинен практично бути відсутній, щоб варильний розчин відповідав вимогам аналітичного контролю і не викликав накипоутворення.

У всіх білих щолоках містяться у невеликій кількості натрій силікат (Na_2SiO_3), натрій алюмінат (NaAlO_2) і натрій хлорид (NaCl) від корозії металів та інших джерел.

Суму всіх солей натрію, що містяться в білому щолоці, називають загальною лужністю.

У сульфатному білому щолоці **загальна лужність** умовно складається з таких компонентів:

$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{інші солі Na}$.

Склад сульфатного білого щолоку характеризується ступенем активності, ступенем каустизації, ступенем сульфідності та ступенем відновлення.

$$\text{СА} = \frac{\text{Ступінь активності — } \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} \left(\text{активна лужність} \right)}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{ін.солі Na} \left(\text{вся лужність} \right)} \quad (0,82 - 0,85)$$

$$\text{Ступінь сульфідності — } \text{CC} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}} \quad (0,20 - 0,35)$$

$$\text{Ступінь каустизації — } \text{CK} = \frac{\text{NaOH}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3} \quad (0,88 - 0,90)$$

$$\text{Ступінь відновлення — } \text{CB} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4} \quad (0,92 - 0,96)$$

На деяких сульфатних заводах ступінь каустизації розраховують за іншими формулами, а саме:

$$\text{CK} = \frac{\text{NaOH}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S}}$$

$$\text{або } CK = 1 - \frac{Na_2CO_3 \text{ в білому щолоці}}{Na_2CO_3 \text{ в зеленому щолоці}}$$

Зазвичай наведені співвідношення виражають у %, в одиницях NaOH або Na₂O.

Дані, необхідні для переведення компонентів білого варильного щолоку у власні одиниці маси, наведено в табл. 3.

Таблиця 4 – Співвідношення молекулярних мас сполук натрію

Сполука	Молекулярна маса	Коефіцієнти переводу у власні одиниці з одиниць Na ₂ O	Коефіцієнти переводу в одиниці Na ₂ O	Коефіцієнти переводу в одиниці NaOH
Na ₂ O	61,98	1,00	1,000	1,290
NaOH	40,00	1,29	0,775	1,000
Na ₂ S	78,05	1,258	0,794	1,025
Na ₂ CO ₃	105,99	1,71	0,585	0,755
Na ₂ SO ₄	142,05	2,29	0,436	0,563

Концентрація активного лугу в білому виробничому щолоці коливається в межах **від 90 до 120 г Na₂O на літр**. Після закачування білого щолоку в котел за рахунок розбавлення водою, що міститься в сировині і за рахунок додавання чорного щолоку концентрація активного лугу в процесі варіння знижується до **30 – 60 г/дм³ Na₂O або 40 – 70 г/дм³ NaOH**. У разі безперервного процесу варіння концентрація активного лугу повинна бути значно вищою, ніж за періодичного, оскільки гідромодуль варіння нижчий, а, отже, розбавлення варильного розчину за рахунок чорного щолоку відбувається в меншій мірі.

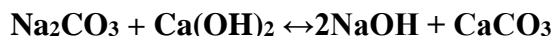
У процесі варіння білий варильний щолок перетворюється на чорний щолок за рахунок хімічної взаємодії із компонентами рослинної сировини та утворення складного комплексу органічних речовин рослинної сировини з лугами і сіркою. Середнє співвідношення між органічною і мінеральною частинами сухого залишку чорного щолоку, виражене в % від загальної кількості сухого залишку чорного щолоку, становить 60 – 70% органічних речовин і 40 – 30% мінеральних.

Зелений щолок у процесі розчинення **підзолу** від натронного варіння в основному складається з натрій карбонату (Na₂CO₃), продукту карбонізації натрієвих сполук димовими газами в процесі згорання органічної частини чорного щолоку в содовому котлоагрегаті. Натронний підзол не містить у своєму складі активного лугу.

Зелений щолок, отриманий у процесі розчинення плаву від спалювання сульфатного чорного щолоку або чорного щолоку від полісульфідного варіння, містить 20 – 30% активного лугу у вигляді натрій сульфід, відновленого із натрій сульфату після спалювання чорного щолоку. Плав від спалювання сульфатного чорного щолоку складається з натрій

карбонату (70 – 80%), натрій сульфід (20 – 30%), натрій сульфату (біля 1 %), тобто ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4$).

Плав в основному розчиняють оборотним слабким білим щолоком з відділу каустизації, де зелений щолок каустизується вапном з метою перетворення не активного натрій карбонату в активний натрій гідроксид за реакцією каустизації:



Реакція зворотна, не йде до кінця навіть за надлишку вапна, тому процес оцінюють за ступенем каустизації.

$$CK = \frac{NaOH}{NaOH + Na_2CO_3} \approx 0,8 - 0,9$$

3.3.2 Відпрацьований чорний щолок лужного варіння

Відпрацьований розчин після сульфатного варіння – **чорний щолок** складається з розчинених продуктів рослинної сировини, які утворюються в ході реакцій між компонентами сировини з лугом, тому в ньому містяться **мінеральні і органічні речовини**. Після випарювання води з чорного щолоку залишається сухий залишок щільністю 1,8 – 2,0 г/см³, що складається із 30 – 40% мінеральних речовин і 60 – 70% органічних речовин. Мінеральний залишок чорного щолоку на 18 – 25% хімічно зв'язаний з органічними речовинами розчиненої рослинної сировини; 1 – 2% мінерального залишку міститься у вигляді вільного лугу; 1 – 4% – у вигляді натрій сульфід; 3 – 5% – у вигляді натрій сульфату; 4 – 10% – у вигляді натрій карбонату. Органічна частина сухого залишку включає лігнін (30 – 35%) і продукти розпаду вуглеводів (30 – 35%). Склад органічної частини сухого залишку (маса чорного щолоку, яка згорає) включає 35 – 45% вуглецю (C); 3 – 5% водню (H); 15 – 20% кисню (O); 1 – 4% органічної сірки (Sорг.).

3.3.3 Характеристика відпрацьованих щолоків після лужного варіння

НДРС

Чорний щолок, який утворюється в умовах лужного варіння НДРС відрізняється за хімічним складом від складу чорного щолоку після варіння деревини, в першу чергу, меншим вмістом у сировині лігніну до 16% та високим вмістом золи до 3 – 6%, яка містить до 80% сполук натрій силікату. Такий щолок після варіння однорічних рослин отримують більш розбавлений у порівнянні із деревиною.

Регенерація хімікатів із чорних щолоків після варіння однорічних рослин відрізняється від регенерації щолоків після отримання деревної целюлози.

Фізичні властивості та хімічний склад чорних щолоків

Щільність чорного щолоку від варіння соломи або тростини, за одного і того ж вмісту сухих речовин, вища, ніж у щолоків від деревини. Це пояснюється більш високим вмістом золи у вихідній сировині – соломі і тростині, особливо в рисовій соломі, а точніше – високим вмістом у золі силікатів, які за лужного варіння до 80 – 90% переходять у чорний щолок у вигляді натрій силікату (Na_2SiO_3). Завдяки цьому вміст золи в сухому залишку чорного щолоку від варіння соломи і тростини складає біля 50%, порівняно з 35 – 40% у чорному щолоці після варіння деревини.

В'язкість солом'яних і тростинних щолоків за однакового вмісту сухих речовин також значно вища через наявність у них натрій силікату, розчини якого мають підвищену в'язкість. В'язкість же солом'яно-целюлозного щолоку дещо вища, ніж тростинного.

Температура кипіння солом'яно-целюлозних і тростинних щолоків майже не відрізняється від чорних щолоків після варіння деревини: температура кипіння підвищується прямопропорційно щільності щолоку.

Відмінні особливості хімічного складу щолоків від варіння однорічних рослин і деревини:

- 1) підвищений вміст зольного залишку в сухій речовині (більше 50%);
- 2) знижений вміст Na_2O в сухій речовині (до 20%) порівняно із 23 – 24% в чорному щолоці від варіння деревини;
- 3) високий вміст силікатів у зольному залишку: 5 – 10% проти 2 – 3% у деревному;
- 4) на 10 – 15% нижча теплота згорання сухої речовини;
- 5) наявність силікатного накипу в разі випаровування щолоків;
- 6) знижена початкова концентрація щолоків, що подаються на випаровування;
- 7) щолок НДРС не містить мила і тому значно менше піниться.

Через високий вміст силіцію в щолоках від варіння однорічних рослин виникають труднощі не тільки в процесі випаровування, але і в процесі каустизації та випалювання вапняного шламу.

Для спалювання щолоків після варіння однорічних рослин використовують содорегенераційні котлоагрегати (СРК) різних конструкцій, але частіше агрегати типу БВ-Томлісона з каскадними дво- і трьохроторними випарниками. Паропродуктивність випарних станцій у процесі регенерації щолоків після варіння однорічних на 20–30% нижча порівняно зі щолоками деревини. Щодо самої каустизації, то цей процес аналогічний процесу каустизації чорних щолоків від варіння деревини. *Особливість полягає лише у підвищеному вмісті силікатів у щолоках, що призводить до зниження ступеня каустизації CaCO_3 .* Кальцій силікат (CaSiO_3), який утворюється під час каустизації надає шламу рихлості і слизості, що погіршує процес його ущільнення та збільшує втрати лугу зі шламом.

3. 4 ПРИГОТУВАННЯ І АНАЛІЗ ВАРИЛЬНИХ РОЗЧИНІВ ДЛЯ СУЛЬФАТНОГО ТА НАТРОННОГО ВАРІННЯ ЦЕЛЮЛОЗИ У ЛАБОРАТОРНИХ УМОВАХ

3.4.1 Аналіз вихідних хімікатів, приготування і аналіз розчинів

Визначення лужності натрій карбонату Na_2CO_3

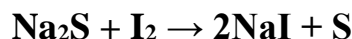
Кальцинована сода містить вологу і домішки, які знижують її лужність. Для визначення її фактичної лужності наважку Na_2CO_3 близько 1 г зваженої на аналітичних вагах у бюксі, переносять у конічну колбу, доливають 50 мл дистильованої води і титрують нормальним розчином HCl у присутності метилоранжу (1 мл 1 н розчину HCl відповідає 0,053 г Na_2CO_3). За результатами аналізу обчислюють лужність соди у % за формулою:

$$A = \frac{V \cdot k \cdot 0,053}{P} \cdot 100, \%$$

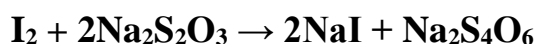
де V – об'єм мл 1 н розчину HCl , витраченого на титрування;
 k – поправка до 1 н розчину HCl ;
 P – наважка соди, г.

Визначення вмісту натрій сульфіді Na_2S в розчині

У конічну колбу ємністю 250 мл поміщають відібрані піпеткою 25 мл 0,1 н розчину йоду I_2 , додають 5 мл 20 % розчину H_2SO_4 і 30 мл води. У підкислений розчин йоду вносять піпеткою 1 мл розчину Na_2S , колбу закривають пробкою, і вміст її ретельно перемішують. При цьому відбувається наступна реакція:



Надлишок йоду титрують 0,1 н розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до появи жовтого забарвлення, потім додають 1 мл 0,5 %-го розчину крохмалю і продовжують титрування до знебарвлення розчину за реакцією:



За результатами титрування обчислюють концентрацію натрій сульфіді Na_2S в г/л і виражають в одиницях натрій гідроксиду (1мл 0,1 н розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ відповідає 0,004 г Na_2S в одиницях NaOH):

$$C_{\text{Na}_2\text{S}} = \frac{(25k_1 - ak_2)0,004}{1} \cdot 1000,$$

де a – об'єм 0,1 н розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витрачений на титрування, мл;
 k_1 – поправка до 0,1 н розчину йоду I_2 ;
 k_2 – поправка до 0,1 н розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Примітка. У реакцію з йодом крім Na_2S вступають Na_2SO_3 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, але вміст останніх у розчині незначний, тому для розрахунку ними нехтують.

Знаючи масу Na_2S у грамах, необхідну на варіння і концентрацію розчину Na_2S , обчислюють об'єм натрій сульфід, який потрібно взяти для приготування варильного розчину:

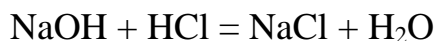
$$V_{\text{Na}_2\text{S}} = \frac{Na_2S}{b} \cdot 1000, \text{мл}$$

де b – вміст Na_2S в розчині, в одиницях NaOH .

Визначення концентрації розчину натрій гідроксиду NaOH

1 мл концентрованого розчину NaOH переносять у колбу із 30 мл дистильованої та звільненої кип'ятінням від CO_2 води, додають 2 краплі фенолфталеїну і титрують 1 н розчином HCl до зникнення рожевого забарвлення.

За результатами титрування обчислюють концентрацію розчину NaOH в г/л і виражають в одиницях NaOH (1 мл 1 н розчину HCl відповідає 0,04 г NaOH в одиницях NaOH):



$$b = a \cdot k \cdot 0,04 \cdot 1000, \text{г/л},$$

де a – об'єм 1 н розчину HCl , витрачений на титрування, мл;
 k – поправка до 1 н розчину HCl ;
 0,04 – титр 1 н розчину NaOH .

Визначення активності кальцій гідроксиду Ca(OH)_2 та активності кальцій оксиду CaO

На аналітичних вагах зважують 0,5 г тонко подрібненого Ca(OH)_2 , переносять у конічну колбу ємністю 50 мл, куди відміряють бюреткою 20 мл 1 н розчину HCl . Після перемішування і повного розчинення наважки проводять титрування залишку хлоридної кислоти, яка не прореагувала з Ca(OH)_2 1 н розчином NaOH у присутності фенолфталеїну до появи рожевого забарвлення.

За результатами титрування обчислюють, у %, активність Ca(OH)_2 (1мл 1 н розчину HCl відповідає 0,037 г Ca(OH)_2):

$$X_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{(20 \cdot k_1 - V \cdot k_2) \cdot 0,037}{P} \cdot 100, \%$$

де V – об'єм 1 н розчину NaOH , витрачений на титрування, мл;
 k_1 – поправка до 1 н розчину HCl ;
 k_2 – поправка до 1 н розчину NaOH ;
 P – наважка Ca(OH)_2 в грамах.

Для визначення активності CaO необхідно наважку обережно перемішати в конічній колбі з водою для гасіння вапна і перетворення його в **Ca(OH)₂**), після чого проводити визначення за методикою, наведеною вище. У розрахунковій формулі врахувати одиниці CaO (1 мл 1 н розчину HCl відповідає 0,028 г CaO). Активність CaO відповідно буде визначатися за формулою:

$$X_{CaO} = \frac{(20 \cdot k_1 - V \cdot k_2) \cdot 0,028}{P} \cdot 100, \%$$

Активність хімікатів використовують для наважки, яку необхідно взяти для проведення каустизації зеленого щолоку.

3.4.2 Приготування лужних варильних розчинів

Приготування натронного варильного розчину для варіння з каталізатором делігніфікації

Склад варильного розчину **NaOH + Na₂CO₃ + H₂O** + добавка антрахінону (AX) або його аналогів.

Характеристика варильного розчину:

NaOH – активний луг, г/л в од. Na₂O;

NaOH + Na₂CO₃ – загальна лужність, г/л в од. Na₂O.

Ступінь активності (CA) варильного розчину:

$$CA = \frac{NaOH}{NaOH + Na_2CO_3} \cdot 100, \%$$

Ступінь каустизації (CK) варильного розчину

$$CK = \frac{NaOH}{NaOH + Na_2CO_3} \cdot 100, \%$$

Для даного розчину ступені активності та каустизації рівні.

Водний розчин натрій гідроксиду і натрій карбонату у своєму складі перед подачею на варіння повинен містити добавку антрахінону (AX), антрагідрохінону (АГХ), або інших каталізаторів. Добавку можна попередньо змішати із січкою (трісками) перед їх завантаженням в автоклав. Витрати каталітичної добавки залежать від виду рослинної сировини та вимог до волокнистого напівфабрикату, який отримують в ході делігніфікації.

Вихідні дані для розрахунку:

1. Маса абсолютно сухої сировини ($M_{a.c.c}$), г.
2. Вологість сировини (W), %.
3. Гідромодуль варіння ($ГМ$), мл/г.
4. Витрати активного лугу (B_A), % від маси абс. сух. сировини в од. Na_2O .
5. Витрати каталітичної добавки, % від маси абс. сух. сировини.
6. Ступінь активності варильного розчину (CA).
7. Концентрація вихідного лугу, г/л од. $NaOH$.
8. Ступінь чистоти натрій карбонату (лужність Na_2CO_3), %.

ПРИКЛАД РОЗРАХУНКУ

Нехай маса абс. сух. сировини ($M_{a.c.c}$) становить 40 г; вологість сировини (W) (січка, тріски) 20%; гідромодуль варіння ($ГМ$) дорівнює 5:1; витрати активного лугу (B_A) 16% в од. Na_2O від маси абсолютно сухої сировини; ступінь активності варильного щолоку (CA) – 87%; витрати каталітичної добавки антрахінону (AX) 0,1% від маси сировини ($M_{a.c.c}$). Необхідно визначити:

1. Кількість активного лугу (A_L) на варіння сировини ($M_{a.c.c}$) в залежності від його витрати (B_A)

$$A_L = M_{a.c.c} \cdot \frac{B_A}{100} = 40 \cdot \frac{16}{100} = 6,42 \text{ в од. } Na_2O$$

або

$$A_L^1 = A_L \cdot \frac{M_{екв} NaOH}{M_{екв} Na_2O} = 6,4 \cdot \frac{40}{31} = 8,262 \text{ в од. } NaOH$$

2 . Об'єм активного лугу, V_{NaOH}

Зазвичай, натрій гідроксид у лабораторних умовах зберігають у вигляді концентрованого розчину, тому необхідно визначити концентрацію цього розчину. Для цього 1 мл концентрованого розчину $NaOH$ переносять в колбу з 30 мл дистильованої води, звільненої кип'ятінням від вуглекислого газу, додають 2 краплі фенолфталеїну і титрують 1 н HCl до зникнення рожевого забарвлення. Розраховують концентрацію натрій гідроксиду за наступною формулою:

$$C_{NaOH} = a \cdot k \cdot 0,04 \cdot 1000, \text{ г/л ,}$$

де a – об'єм 1 н розчину HCl , витрачений на титрування, мл;
 k – поправка до 1 н розчину HCl
0,04 – титр 1 н розчину $NaOH$, г/см³ або г/мл.

Припустимо, що концентрація розчину NaOH – 149 г/л в од. NaOH, тоді об'єм розчину складе:

$$V_{NaOH} = \frac{A_{\text{л}}^1 \cdot 1000}{C_{NaOH}} = 8,26 \cdot \frac{1000}{149} = 55,4 \text{ мл}$$

3. Кількість загального лугу NaOH+ Na₂CO₃

$$3_{\text{л}} = A_{\text{л}} \cdot \frac{100}{CA} = 6,4 \cdot \frac{100}{87} = 7,36 \text{ г од. Na}_2\text{O}$$

Маса Na₂CO₃

$$m_{Na_2CO_3} = 3_{\text{л}} - A_{\text{л}} = 7,36 - 6,4 = 0,96 \text{ г од. Na}_2\text{O}$$

Або

$$m_{Na_2CO_3}^1 = m_{Na_2CO_3} \cdot \frac{M_{\text{екв}} Na_2CO_3}{M_{\text{екв}} Na_2O} = 0,96 \cdot \frac{53}{31} = 1,64 \text{ г од. Na}_2CO_3$$

Наважку соди беруть з урахуванням її ступеня чистоти, для чого на аналітичних вагах зважують 1 г Na₂CO₃, розчиняють в 50 мл дистильованої води, титрують 1 н розчином HCl в присутності індикатора метилоранжу і розраховують ступінь чистоти соди:

$$\omega_{Na_2CO_3} = \frac{V \cdot k \cdot 0,053 \cdot 100}{P}, \%$$

де V – кількість мл 1 н розчину HCl витраченого на титрування;
k – поправка до 1 н розчину HCl;
P – наважка Na₂CO₃, г; (1 мл 1 н HCl відповідає 0,053 г Na₂CO₃)

Припустимо, $\omega_{Na_2CO_3}$ становить 98%, тоді наважка соди становитиме:

$$m_{Na_2CO_3} = m_{Na_2CO_3}^1 \cdot \frac{100}{\omega_{Na_2CO_3}} = 1,64 \cdot \frac{100}{98} = 1,67 \text{ г}$$

4. Кількість каталітичної добавки, К_д, наприклад, антрахінону (АХ) розрахуємо за формулою:

$$K_{\text{д}} = M_{\text{a.c.c}} \cdot \frac{m_{\text{АХ}}}{100} = 40 \cdot \frac{0,1}{100} = 0,04 \text{ г антрахінону.}$$

5. Вміст води (M_W) в січці залежить від вмісту вологості сировини (W)

$$M_W = M_{\text{a.c.c}} \cdot \frac{W}{100 - W} = 40 \cdot \frac{20}{100 - 20} = 10,0 \text{ г або мл}$$

6. Наважка січки, яка завантажується в автоклав

$$M_{\text{січки}} = M_{\text{a.c.c}} + M_W = 40 + 10,0 = 50,0 \text{ г}$$

7. Загальна кількість рідини в автоклаві

$$P = M_{\text{a.c.c}} \cdot \Gamma M = 40 \cdot 5 = 200 \text{ мл}$$

8. Об'єм варильного розчину, який необхідно приготувати

$$V_B = M_{\text{a.c.c}} \cdot \Gamma M - M_W = 40 \cdot 5 - 10,0 = 190,0 \text{ мл}$$

9. Об'єм води, який необхідно додати (V_{H_2O}) або чорного щолоку ($V_{\text{ч.щ.}}$) для приготування варильного розчину дорівнює:

$$V_{H_2O} = V_B - V_{NaOH} = 190,0 - 55,4 = 134,6 \text{ мл}$$

Складання варильного розчину

В термостійкий стакан наливають розрахований об'єм води (V_{H_2O}), нагрівають до 60°C , додають, поступово перемішуючи, розраховану наважку соди ($m_{Na_2CO_3}$) для розчинення. Потім доливають розрахований об'єм розчину натрій гідроксиду (V_{NaOH}).

У приготований розчин додають розраховану каталітичну добавку (АХ, АГХ), *але краще добавку внести безпосередньо в автоклав на завантажену січку*, а потім вилити в автоклав приготований варильний розчин, попередньо проаналізувавши його на вміст загальної та активної лужності.

3.4.3 Аналіз варильного розчину

Визначення загальної титрованої лужності ($NaOH + Na_2CO_3$)

5 мл варильного щолоку переносять в конічну колбу, в яку попередньо поміщають 30 – 50 мл води, 5 крапель метилоранжу, титрують 1 н розчином HCl до рожевого забарвлення розчину і визначають об'ємну концентрацію **загальної титрованої лужності** в од. Na_2O .

$$C_{3л} = \frac{V \cdot k \cdot 0,031 \cdot 1000}{5}, \text{ г/л в од. } Na_2O$$

де V – об'єм 1 н розчину HCl , витраченого на титрування, мл;

k – поправка до 1 н розчину HCl ;

0,031 – титр 1 н розчину Na_2O , г/мл.

З метою перевірки розраховують загальну лужність в приготованому об'ємі варильного розчину V_B :

$$3_{л} = \frac{V \cdot k \cdot 0,031 \cdot v_B}{5}, \text{ г/л в од. } Na_2O$$

та звіряють отриманий результат із $3_{л}$.

Визначення активної лужності (NaOH)

Для визначення натрій гідроксиду в розчині, необхідно перевести в осад натрій карбонат. З цією метою використовують насичений 20 % розчин BaCl₂.

5 мл варильного розчину переносять у мірну колбу на 50 мл і приливають 2 – 3 мл 20% розчину BaCl₂. Вміст колби доливають до мітки дистильованою водою і ретельно перемішують, після чого для прискорення аналізу фільтрують вміст у суху колбу через щільний фільтр, наприклад, скляний (або дають відстоятися від осаду). Відбирають піпеткою 20 мл прозорого фільтрату (або відстояного прозорого розчину) у колбу для титрування і титрують 1 н розчином HCl з індикатором метилоранж до рожевого забарвлення та визначають об'ємну концентрацію NaOH в од. Na₂O.

$$C_{AL} = \frac{V \cdot k \cdot 0,031 \cdot 1000}{2}, \text{г/л в од. Na}_2\text{O}$$

Для перевірки розраховують вміст активного лугу в приготованому об'ємі (V_B)

$$A_L = \frac{V \cdot k \cdot 0,031 \cdot V_B}{2}, \text{г/л в од. Na}_2\text{O}$$

3.4.4 Приготування варильного розчину для сульфатного варіння

Варильний розчин для сульфатного варіння складається із суміші натрій гідроксиду, натрій сульфїду, натрій карбонату, натрій сульфату та інших домішок сірчистих сполук.

Приготувати варильний розчин, **білий щолок** (NaOH + Na₂S + Na₂CO₃ + Na₂SO₄ + Na₂S₂O₃ + Na₂SO₃ та ін. солі натрію) можна кількома способами. Зокрема, змішуванням готових розчинів різних компонентів білого щолоку або каустизацією приготованого в лабораторних або виробничих умовах зеленого щолоку. Для цього необхідно скласти завдання та умови варіння.

ПРИКЛАД РОЗРАХУНКУ

Завдання: зварити 40 г абс. сух. січки (трісок) (M_{сир}); вологістю сировини (W) 15%; Гідромодуль варіння (ГМ) 5:1; витрати активного лугу на варіння (P_{а.л.}) 16% від маси а.с. сировини (січки) (в од. NaOH); сульфідність щолоку (C_щ) 25 %; ступінь активності білого щолоку (CA) 90 %.

Нехай концентрація розчину NaOH (C_{NaOH}) дорівнює 110 г/л; розчину Na₂S (C_{Na2S}) – 60 г/л в одиницях NaOH. Лужність соди (A) дорівнює 98 %.

1. Кількість активного лугу (A_{а.л.}) буде становити:

$$A_{A.L.} = M_{сир} \cdot \frac{P_{a.l.}}{100} = 40 \cdot \frac{16}{100} = 6,4 \text{г в од. NaOH}$$

Кількість натрій сульфідру (A_{Na_2S}) залежить від сульфідності білого щолоку ($C_{щ}$) і від кількості активного лугу ($A_{а.л.}$):

$$A_{Na_2S} = A_{а.л.} \cdot \frac{C_{щ}}{100} = 6,4 \cdot \frac{25}{100} = 1,6 \text{ г од. NaOH}$$

Об'єм розчину, що містить розраховану кількість натрій сульфідру, за концентрації розчину 60 г/л в од. NaOH становить:

$$V_{Na_2S} = \frac{A_{Na_2S}}{C_{Na_2S}} \cdot 1000 = \frac{1,6}{60} \cdot 1000 = 26,7 \text{ мл}$$

Кількість натрій гідроксиду в активному лузі розраховуємо за формулою:

$$A_{NaOH} = A_{а.л.} - A_{Na_2S} = 6,4 - 1,6 = 4,8 \text{ г}$$

Об'єм розчину, що містить розраховану кількість NaOH (A_{NaOH}), за концентрації розчину (C_{NaOH}) 110 г/л у од. NaOH дорівнює:

$$V_{NaOH} = \frac{A_{NaOH}}{C_{NaOH}} \cdot 1000 = \frac{4,8}{110} \cdot 1000 = 43,6 \text{ мл}$$

2. Кількість загального лугу ($З_{л}$) залежить від ступеня активності білого щолоку (CA):

$$З_{л} = A_{а.л.} \cdot \frac{100}{CA} = 6,4 \cdot \frac{100}{90} = 7,1 \text{ г од. NaOH}$$

Отже, на натрій карбонат і сульфат припадає:

$$З_{л} - A_{а.л.} = 7,1 - 6,4 = 0,71 \text{ г лузу в од. NaOH}$$

Задаючись ступенем каустизації і ступенем відновлення, можна кількісно обчислити, скільки грамів лугу припадає на Na_2CO_3 і на Na_2SO_4 .

За ступеня каустизації 0,9 вміст Na_2CO_3 визначають, виходячи з кількості розрахованого натрій гідроксиду (A_{NaOH})

$$Na_2CO_3 = \frac{A_{NaOH}}{0,9} - A_{NaOH} = \frac{4,8}{0,9} - 4,8 = 0,53 \text{ г од. NaOH}$$

Кількість натрій сульфату складе:

$$\begin{aligned} Na_2SO_4 &= З_{л} - (A_{а.л.} + Na_2CO_3) = 7,1 - (6,4 + 0,53) = \\ &= 0,17 \text{ г в од. NaOH} \end{aligned}$$

Ступінь відновлення (CB) складе:

$$CB = \frac{A_{Na_2S}}{A_{Na_2S} + Na_2SO_4} = \frac{2,2}{2,2 + 0,27} = 0,99$$

Для того, щоб наблизити склад лабораторного щолоку до виробничого, у білий щолок вносять відповідну кількість натрій карбонату і натрій сульфату. Для орієнтування дослідника склад виробничого білого сульфатного щолоку наведено в табл.4.

Таблиця 5 – Характеристика виробничого білого щолоку

Склад, г/л в од. NaOH				Ступінь	
NaOH	Na ₂ S	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	Каустизації	Відновлення
82-90	18-35	5-12	2-6	0,8-0,9	0,92÷0,97

Можна допустити, що в лабораторному щолоці відсутні натрій карбонат і натрій сульфат. У цьому випадку додавання Na₂CO₃ і Na₂SO₄ до білого щолоку виключається.

3. Вміст води в сировині (B) визначають, виходячи із вологості сировини (W). За завданням, вологість сировини складає 15%, відповідно вологи в ній міститься:

$$B = \frac{M_{сир} \cdot W}{100 - W} = \frac{40 \cdot 15}{100 - 15} = 7,06 \text{ г або } 7,06 \text{ мл}$$

4. Наважка вологості сировини становить:

$$M_{сир.вол.} = M_{сир} + B = 40 + 7,06 = 47,06 \text{ г}$$

5. Об'єм варильного розчину (V) залежить від гідромодуля варіння (ГМ), наважки абс. сух. сировини на варіння і вмісту вологи в сировині.

$$V = ГМ \cdot M_{сир} - B = 5 \cdot 40 - 7,06 = 192,94 \text{ мл}$$

6. Об'єм води або чорного щолоку, що додається визначають за різницею між об'ємом варильного розчину і об'ємом розчинів NaOH і Na₂S:

$$V_{H_2O} = V - (V_{NaOH} + V_{Na_2S}) = 192,94 - (60 + 36,7) = 96,24 \text{ мл}$$

До обрахованого об'єму води (V_{H₂O}) доливають розчини NaOH і Na₂S, ретельно перемішують, перевіряють правильність об'єму приготованого білого щолоку (V). Після приготування білий щолок аналізують за методиками наведеними нище (с. 54 – 55). Результати аналізу поміщають в таблицю. За даними аналізу обчислюють ступінь сульфідності щолоку, визначають кількість активного лугу в приготованому об'ємі білого щолоку і порівнюють з розрахованою кількістю (Ал) за завданням.

3.4.5 Аналіз білого щолоку

Визначення загальної титрованої лужності

Піпеткою відбирають 5 мл білого щолоку переносять у конічну колбу на 250 мл, приливають 50 мл дистильованої води, 5 крапель метилоранжу і титрують 1 н розчином HCl до переходу від світло-жовтого кольору розчину до рожевого.

За результатами титрування обчислюють вміст загальної титрованої лужності в грамах на літр в одиницях NaOH або Na₂O (1 мл 1 н розчину HCl відповідає 0,04 г NaOH або 0,031 г Na₂O):

$$Z_{\text{л}} = \frac{V \cdot k \cdot 0,04 \cdot 1000}{5}, \text{г/л в од. NaOH}$$

де V – об'єм 1 н розчину HCl, витрачений на титрування, мл;
k – поправка до 1 н розчину HCl.

З метою перевірки розраховують вміст загального лугу в приготованому об'ємі білого щолоку (V) за формулою:

$$Z'_{\text{л}} = \frac{V \cdot k \cdot 0,04 \cdot V}{5}, \text{г/л в од. NaOH}$$

Визначення активної лужності

Піпеткою відбирають 5 мл білого щолоку переносять в мірну колбу на 50 мл і приливають 2 мл 20% розчину BaCl₂ (для виведення з реакції Na₂CO₃, Na₂SO₃).

Вміст колби доливають дистильованою водою до мітки і ретельно перемішують, після чого для прискорення аналізу фільтрують у суху колбу через щільний скляний фільтр (або дають відстоятися осад). Відбирають піпеткою 20 мл прозорого фільтрату (містить 2 мл щолоку), титрують 1 н розчином HCl з індикатором метилоранжем до рожевого забарвлення.

За результатами титрування визначають вміст активного лугу в г/л в одиницях NaOH або Na₂O (1 мл 1 н розчину HCl відповідає 0,04 г NaOH або 0,031 г Na₂O):

$$A_{\text{л}} = \frac{V \cdot k \cdot 0,031 \cdot 1000}{2}, \text{г/л в од. NaOH}$$

де a – кількість мл 1 н розчину HCl, що пішло на титрування;
k – поправка до 1 н розчину HCl.

Для перевірки розраховують вміст активного лугу в приготованому об'ємі білого щолоку (V) за формулою:

$$A'_{\text{л}} = \frac{V \cdot k \cdot 0,04 \cdot V}{2}, \text{г/л в од. NaOH}$$

Визначення натрій сульфіді Na_2S

У конічну колбу ємністю 250 мл відміряють піпеткою 25 мл 0,1 н розчину йоду, додають 5 мл 20%-го розчину H_2SO_4 (циліндром), 30 мл дистильованої води (циліндром) і вносять 5 мл білого щолоку (піпеткою). Колбу закривають пробкою і ретельно перемішують, а потім титрують 0,1 н розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до появи жовтого забарвлення, потім додають 1 мл розчину крохмалю і продовжують титрування до знебарвлення розчину.

За результатами титрування обчислюють вміст в щолоці натрій сульфіді в г/л і виражають в одиницях NaOH і Na_2O (1 мл 0,1 н розчину I_2 відповідає 0,004 г NaOH або 0,0031 г Na_2O) :

$$A_{\text{Na}_2\text{S}} = \frac{(25 \cdot k_1 - V \cdot k_2) \cdot 0,004 \cdot 1000}{5}, \text{г/л в од. NaOH}$$

де V – об'єм 0,1 н розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витрачений на титрування, мл;

k_1 – поправка до 0,1 н розчину I_2 ;

k_2 – поправка до 0,1 н розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

З метою перевірки розраховують вміст натрій сульфіді в приготованому об'ємі білого щолоку (v) за формулою:

$$A'_{\text{Na}_2\text{S}} = \frac{(25 \cdot k_1 - V \cdot k_2) \cdot 0,004 \cdot v}{5}, \text{г/л в од. NaOH}$$

Визначивши склад білого щолоку, обчислюють ступінь активності, сульфідності і каустизації. За кількістю активного лугу, знайденого в об'ємі білого щолоку, перевіряють правильність приготування варильного розчину.

3.4.6 Аналіз чорного сульфатного щолоку

Визначення щільності чорного щолоку

Циліндр на 100 мл ставлять у стакан ємністю 500 мл. У циліндр наливають 100 мл чорного щолоку і занурюють ареометр так, щоб чорний щолок перелився через край циліндра разом з піною. З метою уникнення сильного утворення піни, щолок слід наливати по стінці циліндра обережно. Температура щолоку повинна становити 20 °С.

Вимірювання проводиться відразу ж після варіння до внесення в щолок нафти, яка розтікається по поверхні і запобігає окисненню щолоку повітрям.

Визначення загальної лужності

У мірну колбу ємністю 250 мл наливають воду вільну від CO_2 (близько 10 мл) в яку додають 25 мл чорного щолоку (відібраного піпеткою) та доводять дистильованою водою до мітки. У конічну колбу наливають 100 мл води і додають 1 мл розбавленого щолоку. Титрують 0,1 н розчином хлоридної кислоти з індикатором метилоранж до переходу забарвлення із жовтого до оранжево-жовтого (V мл 0,1 н HCl). В даному визначенні обов'язково потрібно приготувати 2 проби. Одна проба – не титрований розчин з індикатором. Друга проба – перетитрований розчин. Загальну лужність розраховують наступним чином:

$$Z_{\text{л}} = \frac{V \cdot 0,004 \cdot 250 \cdot 1000}{1 \cdot 25}, \text{г/л в од. NaOH}$$

Визначення ефективної лужності і натрій сульфіді

У мірну колбу на 100 мл наливають 50 мл гарячої води, потім приливають по краплях 10 мл чорного щолоку та осаджують карбонати і органічні солі 15 мл гарячого розчину барію хлориду, насиченого на холоду.

Після охолодження і розбавлення водою до 100 мл вміст колби перемішують. З освітленої рідини відбирають 10 мл, поміщають в конічну колбу, що містить 100 мл дистильованої води, звільненої від CO_2 , і титрують 0,1 н розчином хлоридної кислоти з індикатором фенолфталеїном до знебарвлення (a мл 0,1 н HCl), що відповідає вмісту ($\text{NaOH} + 1/2 \text{Na}_2\text{S}$). До 10 мл 0,1 н розчину йоду доливають 15 мл 1 н розчину соляної кислоти і 10 мл відстояної рідини. Надлишок йоду титрують 0,1 н розчином натрій тіосульфату з індикатором крохмалем (b мл 0,1 н розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Обчислюють вміст ефективної лужності в чорному щолоці за наступною формулою:

$$E_{\text{л}} = \frac{V \cdot 0,004 \cdot 100 \cdot 1000}{10 \cdot 10}, \text{г/л Na}_2\text{S в од. NaOH}$$

Вміст сульфіді натрію в чорному щолоці розраховують:

$$\text{Na}_2\text{S} = \frac{(10-b) \cdot 0,0039 \cdot 100 \cdot 1000}{10 \cdot 10}, \text{г/л в од. Na}_2\text{S}$$
$$\text{Na}_2\text{S} = (10-b) \cdot 3,9 \cdot 0,41, \text{г/л в од. Na}_2\text{S}$$

Визначення вмісту натрій тіосульфату і натрій сульфіту

25 мл чорного щолоку вносять піпеткою в мірну колбу на 250 мл (щолок витікає з піпетки, закріпленої на штативі, не менше 5 хв).

Додають 15 мл гліцерину і осаджують сульфід і більшу частину органічних речовин, додаючи свіжоприготовану суспензію цинк карбонату ZnCO_2 . Потім в колбу додають воду до 1/2 об'єму, вміст колби струшують і залишають до повного осадження суспензії.

Краплю освітленої рідини вносять за допомогою скляної палички в невелику кількість розчину оцтовокислого свинцю для перевірки повноти осадження. Якщо в результаті утворюється осад, в колбу додають цинк карбонату і знову перевіряють повноту осадження. Розбавляють пробу дистильованою водою до 250 мл у мірній колбі і дають випасти осаду.

25 мл освітленої рідини вносять у конічну колбу, яка містить 100 г льоду, холодної води, або оточують колбу водою зі снігом, змішаним з натрій хлоридом, додають розчин крохмалю і ацетатну (оцтову) кислоту (розбавлену 1:5) для підкислення до рН 7, швидко титрують 0,1 н розчином I_2 (а мл 0,1 н I_2). До наступних 25 мл розчину, також у присутності охолоджуючого реагенту, додають 5 мл формаліну (40%-й розчин формальдегіду. Через 5 хвилин додають до проби крохмаль і ацетатну (оцтову) кислоту і відтитровують натрій тіосульфат 0,1 н розчином йоду (b мл 0,1 н I_2).

Зазвичай вміст натрій тіосульфату і натрій сульфіду дещо завищені під впливом відновлюючих органічних сполук, що залишаються в освітленому розчині чорного щолоку.

Вміст натрій сульфіту:

$$(a - b) \cdot 0,0063 \cdot 400 - \text{Na}_2\text{SO}_3, \text{ г/л в од. } \text{Na}_2\text{SO}_3$$

$$(a - b)) \cdot 0,0063 \cdot 400 \cdot 0,26 - \text{Na}_2\text{SO}_3, \text{ в од. S.}$$

Вміст натрій тіосульфату:

$$b \cdot 0,0158 \cdot 400 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{ г/л в од. } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3,$$

$$b \cdot 0,0158 \cdot 400 \cdot 0,4 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{ г/л в од. S.}$$

Визначення рН чорного щолоку і вміст полісульфідів проводиться аналогічно визначень тих же величин у білому щолоці.

Примітка. Всі визначення в щолоках слід проводити впродовж одного дня.

Визначення вмісту загальної сірки

Наважку чорного щолоку (50 – 120 мг), загорнуту в беззольний фільтр, поміщають в платинову чашку, прикріплену до гачка скляної пробки від літрової конічної колби з шліфом, і спалюють в колбі, наповненій киснем. У разі, якщо є речовини, які важко спалюються, для

поліпшення горіння в пробу чорного шолоку додають невелику кількість сахарози і шматочок поліетиленової плівки.

Для спалювання зразка застосовують термостійку колбу з шліфом, в яку попередньо вносять 50 мл 1 % -го розчину H_2O_2 . У відкриту колбу протягом 2 хв пропускають кисень, підводячи його близько до поверхні рідини. Підпалюють вільний кінчик фільтра, швидко закривають скляною пробкою колбу і дають пробі згоріти. В ході горіння сірка згорає, утворюючи білий туман, який при енергійному струшуванні колби розчиняється в перекисі водню. Струшування необхідно робити до повного розчинення утвореного туману. Отриманий розчин кількісно переносять у конічну колбу для титрування ємністю 100 мл. Розчин випаровують до об'єму 5 – 10 мл. Випарений розчин охолоджують, підкислюють 2 – 3 мл 1 н HCl до рН 1, а потім додають 35 мл етанолу або ацетону, 2 – 3 краплі 0,2 % -го розчину індикатора нітхромазо і титрують 0,2 н розчином барій хлориду. Відбувається перехід забарвлення розчину до кінця титрування з фіолетового до синьо -блакитного.

Розрахунок вмісту загальної сірки:

$$S = \frac{V \cdot T}{m} \cdot 100, \%$$

де V – об'єм 0,2 н розчину барій хлориду, витрачений на титрування, мл;
 T – титр розчину барій хлориду, г/мл;
 m – наважка речовини, г.

Лабораторне варіння целюлози натронним та сульфатним способом проводять таким же чином, як і сульфітне, методику якого наведено у розділі 3.2.2 (стор .36).

ЗМІСТ

	ВСТУП	3
РОЗДІЛ 1	НЕДЕРЕВНА РОСЛИННА СИРОВИНА ЯК АЛЬТЕРНАВНЕ ДЖЕРЕЛО ВОЛОКНИСТИХ НАПІВФАБРИКАТІВ	4
1.1	Класифікація недеревної рослинної сировини	4
1.2	Основні представники недеревної рослинної сировини	5
1.3	Основні анатомічні ознаки волокнистих напівфабрикатів із НДРС	6
1.4	Морфологічна будова рослинних клітин	7
	Мікроскопічна будова недеревної сировини	8
1.5	Розміри волокон недеревної рослинної сировини	12
1.6	Ультрамیکроструктура клітинних стінок	14
1.7	Хімічний склад рослинної сировини	15
1.8	Характеристика основних компонентів рослинної сировини	17
	Целюлоза	17
	Геміцелюлози	18
	Уронові кислоти і пектинові речовини	19
	Лігнін	19
	Функціональні групи лігніну	20
	Екстрактивні речовини	21
	Мінеральна частина	22
РОЗДІЛ 2	ОДЕРЖАННЯ ЦЕЛЮЛОЗИ ІЗ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ	23
2.1	Загальна характеристика процесу варіння целюлози	23
2.2	Властивості технічної целюлози	24
РОЗДІЛ 3	СУЧАСНІ СПОСОБИ ПРОМИСЛОВОГО ОТРИМАННЯ ВОЛОКНИСТИХ НАПІВФАБРИКАТІВ ІЗ НЕДЕРЕВНОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ	27
3.1	Сульфітні способи отримання волокнистих напівфабрикатів	27
3.1.1	Традиційний (кислий) сульфітний спосіб варіння	28
3.1.2	Бісульфітне варіння	29
3.1.3	Нейтрально-сульфітне і сульфітно-лужне варіння	31
3.1.4	Ступеневі варіння	32
3.1.5	Відпрацьований щолок сульфітного варіння	33
3.2	Приготування та аналіз варильних розчинів для сульфітного варіння целюлози у лабораторних умовах	34
3.2.1	Аналіз сульфітного варильного розчину	36
3.2.2	Лабораторне варіння целюлози	36
3.3	ЛУЖНІ СПОСОБИ ОТРИМАННЯ ВОЛОКНИСТИХ НАПІВФАБРИКАТІВ	40
3.3.1	Загальні відомості про варильні розчини	40
3.3.2	Відпрацьований чорний щолок лужного варіння	43
3.3.3	Характеристика відпрацьованих щолоків після лужного варіння НДРС	43
	Фізичні властивості та хімічний склад чорних щолоків	44
	Щільність чорного щолоку	44
	В'язкість	44
	Температура кипіння	44
	Відмінні особливості хімічного складу щолоків	44
3.4	ПРИГОТУВАННЯ І АНАЛІЗ ВАРИЛЬНИХ РОЗЧИНІВ ДЛЯ СУЛЬФАТНОГО ТА НАТРОННОГО ВАРІННЯ ЦЕЛЮЛОЗИ У ЛАБОРАТОРНИХ УМОВАХ	45

3.4.1	Аналіз вихідних хімікатів, приготування і аналіз розчинів	45
	Визначення лужності натрій карбонату Na_2CO_3	45
	Визначення вмісту натрій сульфіді Na_2S в розчині	45
	Визначення концентрації розчину натрій гідроксиду NaOH	46
	Визначення активності кальцій гідроксиду $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та активності кальцій оксиду CaO	46
3.4.2	Приготування лужних варильних розчинів	47
	Приготування натронного варильного розчину для варіння з каталізатором делігніфікації	47
	ПРИКЛАД РОЗРАХУНКУ	48
	Складання варильного розчину	50
3.4.3	Аналіз варильного розчину	50
	Визначення загальної титрованої лужності ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$)	50
	Визначення активної лужності (NaOH)	51
3.4.4	Приготування варильного розчину для сульфатного варіння	51
	ПРИКЛАД РОЗРАХУНКУ	53
3.4.5	Аналіз білого щолоку	54
	Визначення загальної титрованої лужності	54
	Визначення активної лужності	54
	Визначення натрій сульфіді Na_2S	55
3.4.6	Аналіз чорного сульфатного щолоку	55
	Визначення щільності чорного щолоку	55
	Визначення загальної лужності	56
	Визначення ефективної лужності і натрій сульфіді	56
	Визначення вмісту натрій тіосульфату і натрій сульфіту	57
	Визначення загальної сірки	57
	ЗМІСТ	59
	СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	61

Список рекомендованої літератури

1. Технология целлюлозно-бумажного производства: Справочные материалы. – СПб.: Политехника, 2002 – 2004. Т.1 (Ч. 1, 2, 3).
2. Барбаш В.А., Дейкун І.М. Хімія рослинних полімерів. Навч. Посібник. Під ред.. В.А. Барбаша.- 2-ге вид., перероб. і доповн. – Київ, Каравела, 2018. – 440 с.
3. Новикова А.И. Модернизированная сульфатная варка целлюлозы: учебное пособие /ГОУВПО СПбГТУРП. СПб., 2006. – 162 с.
4. Диагностические признаки недревесных растительных и химических волокон / Под ред. Н.П. Зотовой-Спановской. - М.: Лесн. промышленность, 1981. – 119 с.
5. Лабораторный практикум по целлюлозно-бумажному производству. Примаков С.Ф., Миловзоров В.П., Кухникова М.С., Царенко И.М. М.: Лесн. промышленность, 1980. – 168с.
6. Химия растительного сырья: Вураско А.В., Минакова А.Р., Жвирблите А.К., Блинова И.А. учеб. пособие. Екатеринбург:Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2013. – 90 с.
7. Лендьел П., Морваи Ш. Химия и технология целлюлозного производства Пер. с нем. – М.: Лесн. промышленность, 1978. – 544с.
8. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. Т.II. Производство сульфатной целлюлозы: Учебное пособие для Вузов. – 2-е изд. перероб. – М.: Лесн. промышленность. 1990. – 600 с.
9. Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. Т.III. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы производства целлюлозы: Учебное пособие для вузов. – 2-е изд., перероб. – М.: Экология, 1994. – 592 с. – ISBN – 5-7120-0464-х
10. Примаков С.П., Барбаш В.А., Черьопкіна Р.І. Виробництво сульфатної та органосольвентної целюлози: навч. посіб. – Київ: ЕКМО, 2009. – 280 с.
11. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт та контрольних завдань з дисципліни «Технологія целюлози» / Примаков С. П., Антоненко Л. П., Барбаш В. А., Дейкун І. М., Черьопкіна Р. І. – К.: КПІ, 2003. – 72 с.
12. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. Учебное пособие для вузов. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
13. Новикова А.И. Производство волокнистых полуфабрикатов: учебное пособие./СПбГТУРП. СПб., 2003.